

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

**Interakce organických molekul s nanostrukturovaným
uhlíkem**

Organic molecules interactions with nanostructured carbon

Autor:

Ondřej Dutko

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Daniela Plachá Ph.D.

Ostrava 2013

Bachelor Thesis Assignment

Student:

Ondřej Dutko

Study Programme:

B3942 Nanotechnology

Study Branch:

3942R001 Nanotechnology

Title:

Interakce organických molekul s nanostrukturovaným uhlíkem
Organic molecules interactions with nanostructured carbon

Description:

1. Úvod
2. Rešerše v oblasti interakcí organických molekul s nanostrukturovaným uhlíkem a modifikací jeho povrchů
3. Charakterizace použitého nanostrukturovaného uhlíku
4. Modifikace povrchu nanostrukturovaného uhlíku
5. Hodnocení sorpčních schopností nemodifikovaného a modifikovaného nanostrukturovaného uhlíku
6. Diskuze
7. Závěr

1. Introduction
2. Theoretical study in the sphere of interactions of organic molecule with nanostructured carbon and its surface modification
3. Characterization of used nanostructured carbon
4. Surface modification of nanostructured carbon
5. Evaluation of sorption abilities of non-modified and modified nanostructured carbon
6. Discussion
7. Conclusion

References:

1. E. C. Vermisoglou, V. Georgakilas, E. Kouvelos, G. Pilatos, K. Viras, G. Romanos, N. K. Kanellopoulos. Sorption properties of modified single-walled carbon nanotubes. Microporous and Mesoporous Materials, Volume 99, Issues 1-2, 2007, pp. 98-105.
2. D. Zhang, B. Pan, M. Wu, H. Zhang, H. Peng, P. Ning, B. Xing. Cosorption of organic chemicals with different properties: Their shared and different sorption sites. Environmental Pollution, Vol. 160, 2012, pp. 178-184.
3. X. Wang, Y. Liu, S. Tao, B. Xing. Relative importance of multiple mechanisms in sorption of organic compounds by multiwalled carbon nanotubes. Carbon, Vol. 48, Issue 13, 2010, pp. 3721-3728.
4. X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, X. Wang. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review, Chemical Engineering Journal, Vol. 170, Issues 2-3, 2011, pp. 395-410.
5. K. Balasubramanian, M. Burghard. Chemically functionalized carbon nanotubes, Small, 2005, Vol. 1, No. 2, pp. 180-192.

Extent and terms of a thesis are specified in directions for its elaboration that are opened to the public on the web sites of the faculty.

Supervisor: **doc. Ing. Daniela Plachá, Ph.D.**

Date of issue: 16. 11. 2012

Date of submission: 15. 05. 2013

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
Head of Department



prof. Ing. Petr Noskiewiĉ, CSc.
Vice-rector for Study Affairs

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě: 15. 5. 2013

podpis studenta

.....

Prohlášení

- byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- беру на вѣдомі, же Высoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB - TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB - TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB -TUO na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).
- беру на вѣдомі, же оdevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby.

V Ostravě: 15. 5. 2013

.....

podpis studenta

Jméno a příjmení autora práce:

Ondřej Dutko

Adresa trvalého pobytu autora práce:

Těšínská 273, Ostrava – Radvanice, 716 00



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Poděkování

Tato práce byla vypracována s podporou projektu Nanotechnologie – báze pro mezinárodní spolupráci, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/20.0074 podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost, financovaného ze strukturálních fondů EU a státního rozpočtu ČR.

Děkuji především paní doc. Ing. Plaché Ph.D. za poskytnuté konzultace a pomoc při přípravě mé bakalářské práce.

Dále bych chtěl poděkovat pracovníkům VŠB-TUO za provedení analýz.

Anotace

Cílem této bakalářské práce je ověřit možnosti využití nové generace sorbentů na bázi uhlíku, konkrétně jsou studovány komerčně dostupné mnohostěnné uhlíkaté nanotrubičky Nanocyl 7000 a jejich interakce s organickými látkami. V této práci byly z hlediska sorpčních schopností studovány jak vlastnosti původních uhlíkatých nanotrubiček, tak vlastnosti po jejich modifikaci ultrazvukem a oxidací chlornanem sodným. Byly studovány interakce se zástupci základních derivátů aromatických látek (naftalen, toluen, anilin, fenol, kyselina benzoová, nitrobenzen, chlorbenzen) s využitím metody pro statickou sorpci. Bylo zjištěno, že sorpční účinnost je ovlivněna povahou substituentu na aromatickém jádru, kdy v případě původních nanotrubiček byly nejsilnější interakce pro nitrobenzen a kyselinu benzoovou, nejslabší interakce byly sledovány u fenolu a anilinu. Modifikace povrchu zvýšila sorpční schopnost u většiny sledovaných látek, zejména u naftalenu, toluenu, chlorbenzenu, anilinu a fenolu.

Klíčová slova: Sorpce, sorbent, funkcionalizace, uhlíkaté nanotrubičky, monoderiváty benzenu

Abstract

The aim of this work is to verify the possibility of a new generation of carbon-based sorbents application, specifically sorption capacity of commercially available multiwalled carbon nanotubes Nanocyl 7000 for organic compounds is being studied. In this work, the properties of pristine carbon nanotubes are studied, as well as properties and sorption capacity of original material modified by sonification and oxidation with sodium hypochlorite. Interaction of these nanostructures with representatives of the basic derivatives of aromatic compounds (naphthalene, toluene, aniline, phenol, benzoic acid, nitrobenzene, chlorobenzene) are studied using the method of static (batch) sorption. It was found that sorption efficiency of carbon nanotubes is influenced by substituents on aromatic cycle, when the strongest interactions were between carbon nanotubes and nitrobenzene and benzoic acid, the weakest with phenol and aniline. Surface modification increased sorption efficiency in case of all studied compounds, especially for naphthalene, toluene, chlorobenzene, phenol and aniline.

Keywords: Sorption, sorbent, functionalization, carbon nanotubes, benzene monoderivatives

Obsah

| | |
|---|-----------|
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK | 9 |
| 1 ÚVOD | 10 |
| 2 UHLÍKATÉ NANOTRUBIČKY | 11 |
| 3 SORPCE ORGANICKÝCH LÁTEK A JEJICH VYHODNOCENÍ | 17 |
| 3.1 SORPČNÍ MODELY S 1 PARAMETREM | 17 |
| 3.2 SORPČNÍ MODELY SE 2 PARAMETRY | 18 |
| 3.3 SORPČNÍ MODELY SE 3 PARAMETRY | 19 |
| 4 ADSORPČNÍ VLASTNOSTI UHLÍKATÝCH NANOTRUBIČEK | 21 |
| 4.1 INTERAKCE UHLÍKATÝCH NANOTRUBIČEK S ORGANICKÝMI LÁTKAMI | 21 |
| 4.1.1 Vliv struktury MWCNTs na výsledné interakce | 23 |
| 4.1.2 Vliv struktury sorbujících se látek na výsledné interakce | 24 |
| 4.2 FUNKCIONALIZACE A GRAFITIZACE | 25 |
| 4.2.1 Fyzikální funkcionalizace | 26 |
| 4.2.2 Chemická funkcionalizace | 27 |
| 5 PRAKTICKÁ ČÁST | 28 |
| 5.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE | 28 |
| 5.2 POUŽITÉ POMŮCKY, PŘÍSTROJE A SOFTWARE | 28 |
| 5.3 PRACOVNÍ POSTUP | 30 |
| 5.3.1 Metoda GC/MS | 32 |
| 5.3.2 Metoda UV/VIS spektrometrie | 33 |
| 6 VÝSLEDKY A DISKUZE | 35 |
| 6.1 CHARAKTERIZACE POUŽITÝCH SORBENTŮ | 35 |
| 6.1.1 Výrobní specifikace NC7000 | 35 |
| 6.1.2 Analýza SEM | 36 |
| 6.1.3 RTG difrakční analýza (XRD) | 38 |
| 6.1.4 Analýza BET | 39 |
| 6.1.5 Ramanova spektroskopie | 40 |
| 6.2 HODNOCENÍ SORPČNÍCH SCHOPNOSTÍ MWCNTS | 42 |
| 6.3 POROVNÁNÍ SORPČNÍCH ÚČINNOSTÍ LÁTEK PRO JEDNOTLIVÉ DRUHY SORBENTŮ | 44 |
| 6.4 POROVNÁNÍ SORPČNÍCH ÚČINNOSTÍ LÁTEK V ZÁVISLOSTI NA POUŽITÉM SORBENTU. | 49 |
| 6.5 CELKOVÉ ZHODNOCENÍ | 51 |
| 7 ZÁVĚR | 54 |
| 8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 56 |
| 9 SEZNAM OBRÁZKŮ | 62 |
| 10 SEZNAM TABULEK | 64 |

Seznam použitých symbolů a zkratek

| | |
|----------|--|
| BET | Brunauer, Emmett, Teller – označení modelu izotermy |
| c_e | Rovnovážná koncentrace látky v roztoku po sorpci v $\mu\text{mol/l}$ |
| CNT(s) | Uhlíkaté nanotrubičky |
| CVD | Katalytická depozice par |
| DWCNT(s) | Dvoustěnné uhlíkaté nanotrubičky |
| eV | Elektronvolt |
| GC/MS | Plynová chromatografie spojená s hmotnostním spektrometrem |
| K_{ow} | Rozdělovací koeficient oktanol/voda |
| log | Dekadický logaritmus |
| MWCNT(s) | Vícestěnné uhlíkaté nanotrubičky |
| NC7000 | Nanocyl 7000 |
| q_e | Množství látky adsorbované na povrchu adsorbentu v $\mu\text{mol/g}$ |
| SWCNT(s) | Jednostěnné uhlíkaté nanotrubičky |
| UV/VIS | Spektrometrie v oblasti ultrafialové a viditelného záření |
| XRD | Rentgenová difrakční analýza |

1 Úvod

Uhlíkaté nanotrubičky bývají v odborné literatuře často označovány jako materiál 21. století vzhledem k jejich vynikajícím vlastnostem, umožňujícím jejich využití v řadě průmyslových aplikací. Jejich významnou vlastností je schopnost adsorpce chemických látek anorganického i organického původu, a zároveň virů a bakteriálních organismů, a tím se stávají alternativou k běžně užívaným sorbentům na bázi aktivního uhlí nebo různých polymerních materiálů. Mohou dosahovat velmi vysokých hodnot specifických povrchů a to zejména z důvodu uspořádané struktury v nanometrickém měřítku, velikost povrchu je však dána způsobem přípravy uhlíkatých nanotrubiček. Jejich sorpční schopnosti byly studovány jak pro řadu toxických kovů, tak pro širokou škálu látek organického původu, zahrnující významné kontaminanty životního prostředí, jako jsou endokrinní disruptory, antibiotika a jiná léčiva, pesticidy apod. Rovněž jsou testovány možnosti jejich využití jako součásti senzorů pro detekci látek v plynném stavu.

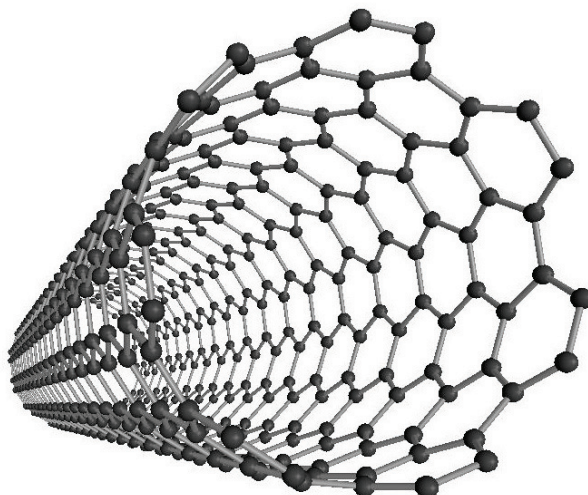
Cílem bakalářské práce je studium sorpčních vlastností komerčně dostupných uhlíkatých nanotrubiček Nanocyl NC7000 v původním stavu a po jejich modifikaci fyzikálním způsobem (ultrazvukem) a chemickým způsobem (oxidací chlornanem sodným) ve vodném prostředí. Pro sledování interakcí s povrchem nanotrubiček byly vybrány různé deriváty benzenu (naftalen, toluen, chlorbenzen, fenol, anilin, nitrobenzen a kyselina benzoová), které se liší svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, zejména bodem varu, těkavostí, rozpustností ve vodě, rozdělovacím koeficientem K_{OW} , apod. Sorpční vlastnosti jsou studovány metodou sorpce ve statickém uspořádání a budou popsány modelem sorpční izotermy nejvíce se blížícímu sledovaným interakcím. Zároveň bude vyhodnocen vliv modifikace povrchu na účinnost sorpce pro jednotlivé organické látky.

2 Uhlíkaté nanotrubičky

Uhlíkaté nanotrubičky v současné době představují materiál nové generace; vykazují unikátní strukturální, mechanické a elektrické vlastnosti. Jejich aplikační potenciál je velmi široký; lze je využít např. v nanoelektronice, při přípravě nových kompozitních materiálů a v mnoha dalších oblastech [1]. Podle druhů aplikací je využíván jak přímo vyrobený materiál, tak materiál upravený. Nejčastější úpravou je tzv. funkcionalizace (modifikace povrchu), jež zahrnuje širokou škálu metod.

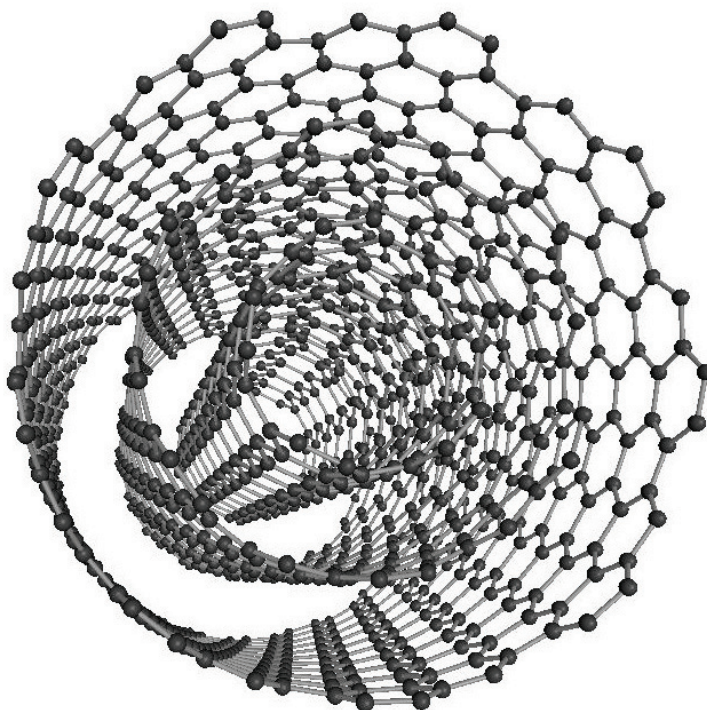
Z hlediska složení a struktury se jedná o alotropickou modifikaci uhlíku, jež je tvořena grafenovými rovinami s plástevnatou strukturou stočenými do válcovitého tvaru. Tyto stočené roviny jsou na sobě uspořádány ve vrstvách (koaxiálně) a podle počtu těchto vrstev je lze rozdělit do 3 základních skupin:

- a) Jednostěnné (SWCNTs) (viz. obr. 1) – jsou tvořeny pouze jedinou grafenovou vrstvou; jedná se o nejreaktivnější formu, kde aktivní reakční centra nejsou kryta další grafenovou vrstvou. Používají se ve speciálních aplikacích nevyžadujících velkou inertnost. Funkcionalizace, jež zavádí do struktury různé funkční skupiny, způsobuje pokles pevnosti materiálu [1, 2].



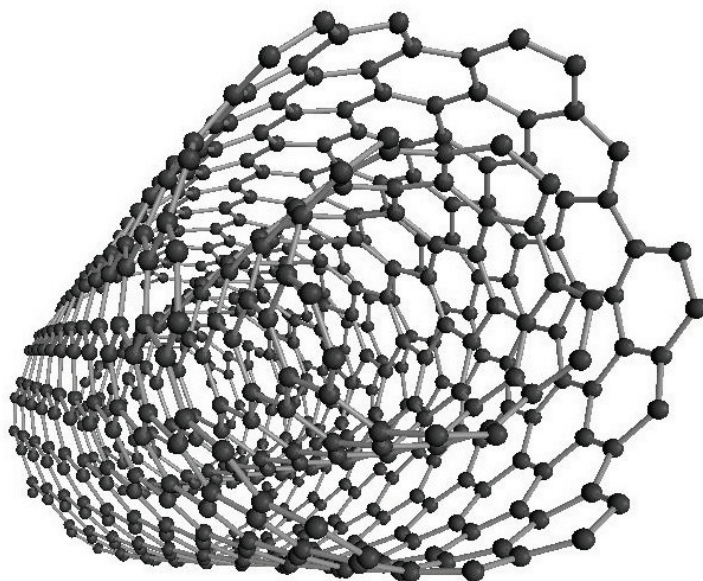
Obrázek 1: Jednostěnná uhlíkatá nanotrubička, autor Ondřej Dutko

- b) Vícestěnné (MWCNTs) (viz obr. 2) – uspořádání grafenových rovin je povětšinou koaxiální, ale existují i případy uspořádání podobné svitkům. Průměr těchto trubiček se pohybuje v řádu 5 – 50 nm. Tato skupina je oproti jednostěnným nanotrubičkám chemicky více inertní a navíc jejich výroba je levnější. Jejich struktura je mnohem méně prozkoumána vzhledem k množství variací a případných poruch. [1, 2].



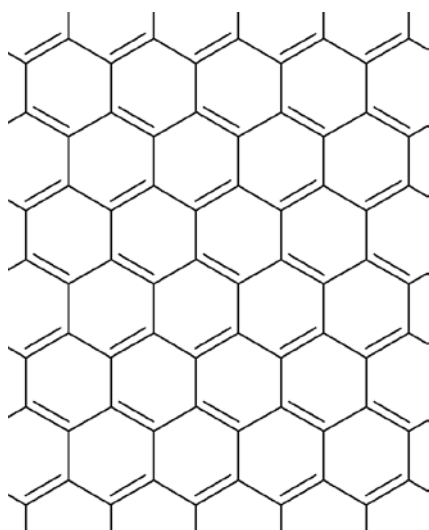
Obrázek 2: Vícestěnná uhlíkatá nanotrubička, autor Ondřej Dutko

- c) Dvoustěnné (DWCNTs) (viz obr. 3) – důvodem k vyčlenění této skupiny z obou předchozích je jejich specifická vlastnost. Zatímco jednostěnné nanotrubičky jsou po většině modifikací mnohem náchylnější k rozlomení, u dvojstěnných nanotrubiček dochází k modifikaci vnější vrstvy a vnitřní vrstva tvoří jakousi kostru, jež celou strukturu zpevňuje. Tato skupina tedy kombinuje výhody obou předchozích skupin, proto jsou tyto materiály využívány ve speciálních aplikacích [1, 2].

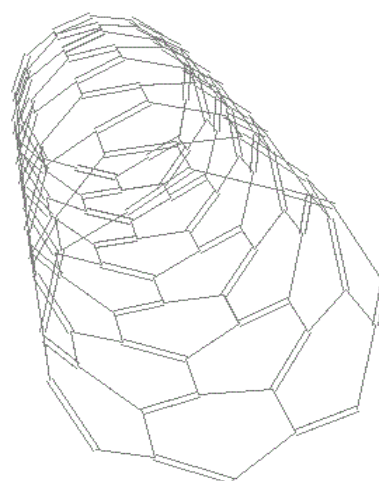


Obrázek 3: Dvoustěnná uhlíkatá nanotrubička, autor Ondřej Dutko

Při bližším prozkoumání ideální grafenové vrstvy (viz obr. 4) lze pozorovat vysoce pravidelné uspořádání s mimořádnou pravidelností (viz obr. 5). Systém π - π vazeb mezi atomy uhlíku v uhlíkatých nanotrubičkách poskytuje těmto systémům mimořádnou pevnost [3].



Obrázek 4: Výřez ideální grafenové struktury, autor Ondřej Dutko

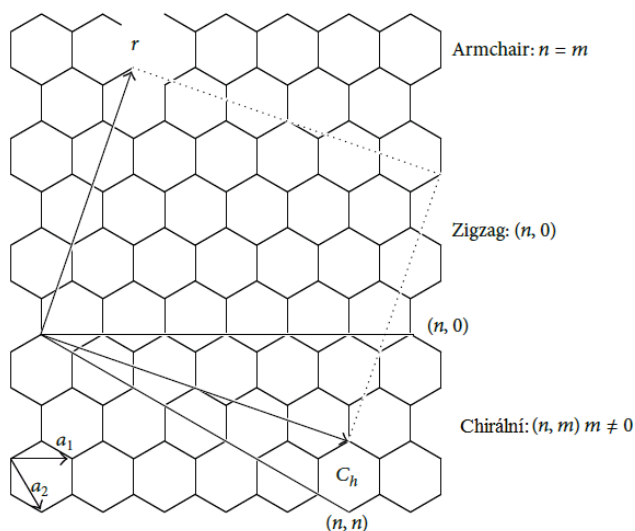


Obrázek 5: Výřez ideální struktury SWCNT, autor Ondřej Dutko

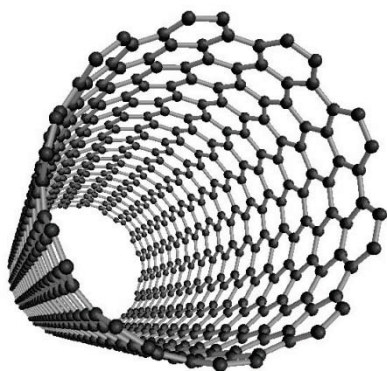
Další nemálo významný parametr nanotrubiček představuje orientace základních mřížkových vektorů. Tato orientace je uvažována vzhledem k ose stočení grafenové roviny. Dle této orientace u nanotrubiček rozlišujeme 3 uspořádání:

- „armchair“
- „zigzag“
- chirální

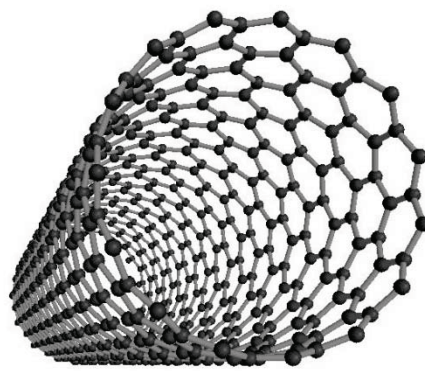
Na obr. 6 lze vidět orientace vektorů pro jednotlivé struktury, na obr. 7-9 jsou ukázány modely jednotlivých struktur.



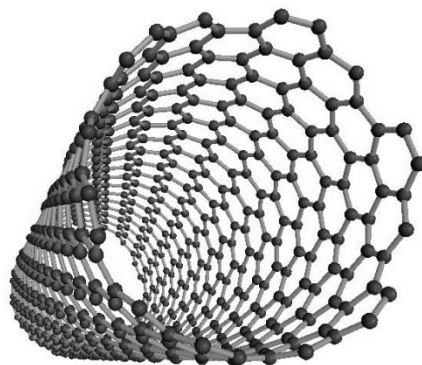
Obrázek 6: Chiralita nanotrubiček dle orientace vektorů [1]



Obrázek 7: Uhlíkatá nanotrubička s konfigurací „armchair“ ($m=10$, $n=10$), autor Ondřej Dutko



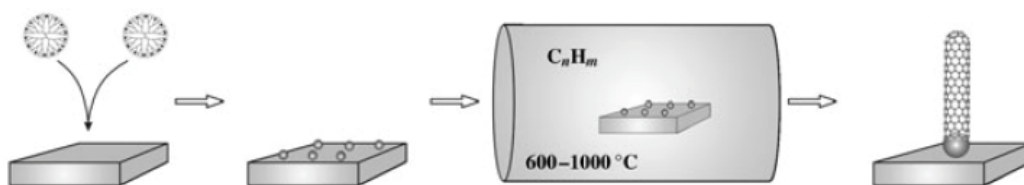
Obrázek 8: Uhlíkatá nanotrubička s konfigurací „zigzag“ ($m=15$, $n=0$), autor Ondřej Dutko



Obrázek 9: Uhlíkatá nanotrubička s chirální konfigurací ($m=12$, $n=6$), autor Ondřej Dutko

Velmi zajímavé se jeví elektrické vlastnosti uhlíkatých nanotrubiček; vykazují totiž jak kovový, tak polovodičový charakter. To vše je závislé právě na orientaci mřížkových vektorů k ose stočení. Pro definovanou nanotrubičku (n,m) platí, že pokud $n = m$, tak má kovový charakter; zatímco pokud je hodnota $n-m$ násobkem 3, tak má nanotrubička polovodičový charakter s geometricky závislou hodnotou zakázaného pásma. Navíc mají polovodičové nanotrubičky tuto hodnotu inverzně závislou na svém poloměru; hodnoty se zde pohybují přibližně od 1,8 eV (pro velmi malé poloměry) až k hodnotám cca 0,18 eV pro nejširší možné stabilní nanotrubičky [2].

Uhlíkaté nanotrubičky jsou v současné době vyráběny převážně procesem katalytické depozice uhlíkových par (obr. 10). Prekurzory jsou zde plamenově ionizovány a směřovány na substrát. Pro optimalizaci růstu je často využíváno kovových katalyzátorů (např. Ni, Fe, Co), jež jsou na substrát (nejčastěji křemík) pokrytý tenkou vrstvou kovu (např. Al) přidávány ve formě nanočástic [4]. Účelem je zlepšit orientaci a energetickou náročnost růstu produktu a zamezit utlumení účinnosti katalyzátorů termální difúzí. Výsledkem je dosažení relativně velké výtěžnosti a určité uniformity produktu, je to metoda vhodná pro průmyslové využití a velkovýrobu. Nevýhodou tohoto procesu je vznik materiálu s množstvím poruch a odchylek v pravidelné struktuře. Hlavními produkty jsou převážně víceštěnné uhlíkaté nanotrubičky [5–8].



Obrázek 10: Schéma syntézy uhlíkatých nanotrubiček využitím metody CVD, jež využívá clusterů katalytických částic umístěných na substrátu [7]

3 Sorpce organických látek a jejich vyhodnocení

Sorpce lze definovat (zkráceně dle povahy této práce) jako akumulaci látky z roztoku na pevnou fázi (sorbent) v oblasti fázového rozhraní. Tento proces má za následek zvýšení koncentrace látky na tomto rozhraní za účelem snížení energie systému. Takto kumulovaná látka se nazývá adsorbát. Základní druhy sorpcí lze rozdělit na 2 skupiny [6]:

- fyzisorpci – fyzikální adsorpce, majoritní podíl van der Waalsových sil, slabší interakce, sorbovaná látka si zachovává svou strukturu,
- chemisorpci – chemické adsorpce, dochází k vytvoření chemické vazby, silnější interakce.

Samotné sorpční procesy se v praxi vyjadřují pomocí izoterem. Izotermy jsou matematické funkce, jež popisují závislost adsorbovaného množství a zbytkové koncentrace v roztocích.

Další důležitou podmínkou pro efektivní popis sorpčních procesů je ustanovení rovnováhy a tím možnost určení případné sorpční kapacity adsorbentu. K úspěšnému určení rovnováhy je nutno zjistit, po jaké době dochází za určitých podmínek k jejímu dosažení. K tomu jsou využívány kinetické studie, jež sledují koncentraci adsorbované látky v roztoku v čase. Při dosažení rovnováhy se tato koncentrace již nemění. Rovnováha je tedy klíčovým prvkem při vyhodnocování vlastností adsorbentu, jelikož popis pomocí izoterem ze své podstaty rovnováhu vyžaduje.

3.1 Sorpční modely s 1 parametrem

V této skupině se vyskytuje v podstatě jen jeden lineární model. Lze jej popsat touto rovnicí (1.1) [9]:

$$q_e = k \cdot c_e \quad (1.1)$$

Parametr q_e označuje množství adsorbované látky v $\mu\text{mol/g}$, c_e je koncentrace látky v roztoku po dosažení rovnováhy v $\mu\text{mol/l}$. Parametr k lze označit jako distribuční koeficient. Omezení tohoto modelu spočívá v jeho aplikovatelnosti pro nízké koncentrace, kde většina sorpčních procesů vykazuje závislost velmi blízkou lineární [9].

3.2 Sorpční modely se 2 parametry

V této skupině se nachází nejznámější a nejpoužívanější modely.

- *Freundlichova izoterma*

Jedná se o nejstarší nelineární model, jehož využití zavádí uvažovanou heterogenitu adsorpčních míst. Tento model lze popsat rovnicí (1.2) [9–11]:

$$q_e = k \cdot c_e^\beta \quad (1.2)$$

Parametr β zde zavádí heterogenitu; jeho hodnoty se mohou pohybovat pouze v intervalu $<0;1>$. Čím nižší je hodnota β , tím větší je předpokládaná heterogenita. Speciálním případem je hodnota $\beta = 1$, tím dochází k redukci modelu na již dříve zmíněný lineární model. Ačkoli je použití tohoto modelu také omezeno pouze pro nižší koncentrace, dříve byl využíván napříč celým koncentračním spektrem. Tento model se navíc neřídí Henryho zákonem a nezahrnuje ani maximální sorpční kapacitu [9, 10].

- *Langmuirova izoterma*

Tento model byl původně vytvořen za účelem popisu adsorpce plynů na pevnou fázi, kde se při odvozování vycházelo z míry vypařování a kondenzace. Při použití tohoto modelu se předpokládá, že sorbent má konečný počet homogenních adsorpčních center a absence postranních interakcí. Lze jej popsat následující rovnicí (1.3) [9, 10, 12]:

$$q_e = k \cdot \frac{a \cdot c_e}{1 + a \cdot c_e} \quad (1.3)$$

Parametr k zde představuje sorpční kapacitu a parametr a afinitu. Pro nízké koncentrace dochází k redukci na (1.4) [9, 10],

$$q_e = k \cdot a \cdot c_e \quad (1.4)$$

zatímco pro vysoké koncentrace na (1.5) [9, 10]:

$$q_e = k \quad (1.5)$$

Tento model v sobě zahrnuje jak závislost lineární pro koncentrace nízké, tak i existenci sorpční kapacity pro koncentrace vyšší [9, 11].

- *Multivrstevná Langmuirova izoterma*

Ve své podstatě se jedná o kombinaci několika jednovrstevných Langmuirových izoterem. Model lze popsat pomocí rovnice (1.6) [9, 10]:

$$q_e = \sum_{i=1}^n k_i \cdot \frac{a_i \cdot c_e}{1 + a_i \cdot c_e} \quad (1.6)$$

- *Těmkinova adsorpční izoterma*

Model Těmkinovy izotermy předpokládá, že adsorpční energie je lineární funkcí pokrytí povrchu; lze jej popsat pomocí rovnice (1.7) [9, 10]:

$$q_e = a + b \cdot \ln c_e \quad (1.7)$$

kde a , b jsou příslušné parametry. Platnost Těmkinovy izotermy je převážně v oblasti středních koncentrací [9, 10].

Ačkoli lze celou tuto skupinu nelineárních modelů řešit dříve používanou linearizací, je v současné době výhodnější, vzhledem k dostupnosti výpočetní techniky, využít možnost fitování (prokládání bodů funkcí) za pomoci nelineárních funkcí.

3.3 Sorpční modely se 3 parametry

Modely s 3 a více parametry již lze řešit pouze za pomoci numerických metod.

- *Tóthova adsorpční izoterma*

Tento model se řídí Henryho zákonem pro nízké koncentrace a zároveň dosahuje sorpční kapacity pro koncentrace vyšší. Lze jej popsat pomocí rovnice (1.8) [9, 10, 13]:

$$q_e = k \cdot \frac{a \cdot c_e}{[1 + (a \cdot c_e)^\beta]^{1/\beta}} \quad (1.8)$$

Pro hodnotu $\beta=1$ dochází k redukci na rovnici Langmuirovy izotermy.

- *Langmuir-Freundlichova adsorpční izoterma*

Jedná se o izotermu, jež do rovnice Langmuirovy izotermy zavádí nehomogenitu adsorpčních zón. Tento model lze popsat rovnicí (1.9) [13],

$$y = q_e \cdot \frac{(a \cdot c_e)^\beta}{1 + (a \cdot c_e)^\beta} \quad (1.9)$$

kde a je konstanta heterogenity pevné fáze a β parametr heterogenity, jehož hodnoty se mohou pohybovat pouze v intervalu $<0;1>$.

4 Adsorpční vlastnosti uhlíkatých nanotrubiček

V posledních letech se zájem o použití uhlíkatých nanotrubiček v ekologických aplikacích neustále zvyšuje; jejich unikátní vlastnosti a sorpční potenciál je velmi intenzivně zkoumán. Jejich struktura je inertní při fyzikálních sorpcích a navíc mají i velký specifický povrch na rozdíl od běžně používaného aktivního uhlí [14]. Struktura uhlíkatých nanotrubiček je uniformní již přímo v atomárním měřítku, jejich sorpční vlastnosti jsou tudíž závislé přímo na aktivních centrech v jejich struktuře.

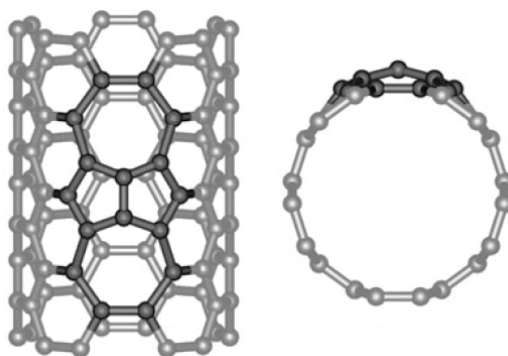
V současnosti již existuje mnoho studií, jež jsou zaměřeny na adsorpci různých látek z vodného prostředí. Byly testovány např. sorpční vlastnosti pro různé kovy [15, 16], polární a nepolární organické látky [17–19], proteiny [1, 20], aj. Byly již provedeny studie i pro látky, jež jsou použity v této práci [17, 21–23], byly však většinou studovány samostatně pouze pro zjištění sorpční účinnosti. Předmětem této práce je studium interakcí různých derivátů benzenu vyznačujícími se různými fyzikálně-chemickými vlastnostmi s komerčně dostupnými mnohostěnnými uhlíkatými nanotrubičkami (dále již uváděny jako MWCNTs), které jsou použity v původním a dále modifikovaném stavu, pro zajištění co nejvyšší účinnosti sorpce a sledování vlivu přítomnosti různých funkčních skupin v molekule sorbující se látky na tuto účinnost.

4.1 Interakce uhlíkatých nanotrubiček s organickými látkami

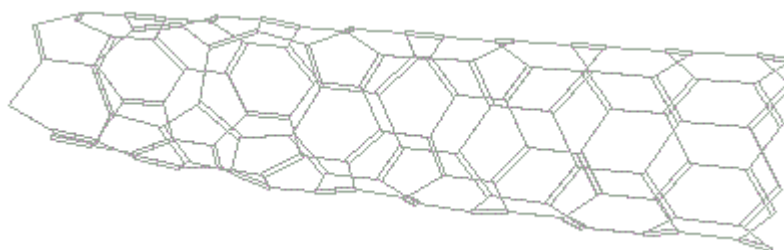
Z hlediska kvantové mechaniky lze původ a míru interakcí odvodit z elektronové struktury adsorbentu a adsorbovaných látek s důrazem na vliv prostředí, ve kterém k daným interakcím dochází. Samotné interakce, jež jsou v této práci studovány, lze rozdělit do několika druhů, např. interakce hydrofobní, π - π vazeb, elektrostatické, vodíkových vazeb, van der Waalsových sil a jiné. Dominantní druh interakcí je odlišný pro různé typy organických látek (např. polárních a nepolárních), nelze tedy předložit určitý obecný model. Navíc u uhlíkatých nanotrubiček jakožto nanomateriálů je nutno sledovat i jiné vlastnosti, např.: dispergovatelnost, porositu a jejich specifický povrch [24].

Obecně lze na MWCNTs pohlížet jako na stočené grafenové roviny uzavřené na obou koncích fullerénoidními hemisférami. Při předpokladu strukturně ideálního produktu lze jednoznačně tvrdit, že MWCNTs mají vysoce hydrofobní charakter a jsou vysoce náchylné k agregaci a aglomeraci. Tyto grafenové roviny lze považovat za systém kondenzovaných šestičlenných kruhů se 2 dvojnými vazbami. Právě distribuce těchto dvojných vazeb umožňuje konjugaci, jež je ve výsledku původem van der Waalových sil zodpovědných za vysokou míru agregace. Proto i MWCNTs mají obdobnou vlastnost a lze si představit, že jsou takto „obaleny“ elektronovým plynem s určitou definicí rozložení. Tato elektronová struktura by měla mít majoritní vliv na sorpční vlastnosti MWCNTs [24].

Současné výrobní procesy nejsou schopny vytvořit strukturně dokonalý produkt za přijatelnou cenu, a proto mají MWCNTs ve své struktuře různé defekty. Mezi nejznámější patří především Stone-Wall defekt (obr. 11 a 12), kde je místo 2 sousedních šestičlenných kruhů ve struktuře přítomen pěti- a sedmičlenný kruh. Právě podobné defekty narušují standardní distribuci π -vazeb a vytvářejí oblasti s vyšší energií. Dalšími defekty jsou například navázané funkční skupiny a přítomnost amorfního uhlíku [25].



Obrázek 11: Model Stone-Wall defektu [7]



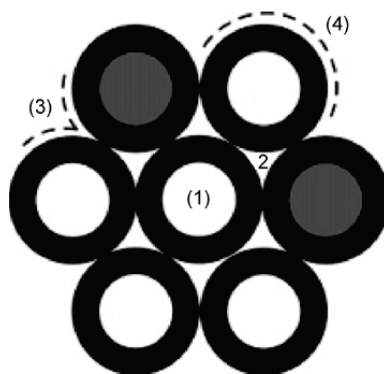
Obrázek 12: Výřez SWCNT se Stone-Wall defektem, narušující pravidelnou strukturu, autor Ondřej Dutko

Uvedené defekty jsou jedním z možných důvodů heterogenity sorpce organických látek. Druhým důvodem heterogenity sorpce je označována povrchová a kapilární kondenzace. V tomto případě dochází k sorpci látky ve více vrstvách [24].

Jak již bylo zmíněno, MWCNTs mohou mít na svém povrchu navázané funkční skupiny. Mezi nejčastější patří $-C-O-$, $-C=O$, $-COO-$. Funkční skupiny mohou měnit smáčitelnost původně hydrofobního povrchu MWCNTs a tím zvýšit jejich hydrofilní charakter, jež je vhodnější pro adsorpci polárních molekul a molekul s relativně malou molekulovou hmotností. Naproti tomu může přítomnost funkčních skupin zvýšit difúzní odpor a tím snížit přístupnost a afinitu MWCNTs pro nepolární organické molekuly. Dalším problémem se stává potenciální vytváření vodíkových vazeb mezi funkčními skupinami a rozpouštědlem (vodou), kdy je sorpční účinnost určena kompetitivností, případně dojde k vytvoření klusteru, jež zablokuje nejbližší sorpční oblasti ve svém okolí [24].

4.1.1 *Vliv struktury MWCNTs na výsledné interakce*

Vzhledem k velkému poměru délky a průměru MWCNTs a jejich agregaci, dochází v agregátu k vytvoření sorpčních zón. Tyto zóny lze pro zjednodušení demonstrovat na modelu SWCNTs, mezivrstevné vzdálenosti grafenových vrstev MWCNTs jsou totiž velmi malé (0,3 – 0,4 nm) a difúze látek do těchto prostor je velmi obtížná, ne-li nemožná. Jediný způsob, jak by látky mohly do těchto prostor difundovat, je přítomnost velkého strukturního defektu, jež by ve výsledku uvolnil dostatečně velký prostor. Vzhledem k nízké pravděpodobnosti výskytu tohoto defektu na okrajích MWCNTs lze tuto možnost zanedbat [14].



Obrázek 13: Sorpční zóny agregátu SWCNTs. (1) Zóna vnitřního povrchu, (2) zóna intertubulární, (3) zóna přidružená, (4) zóna vnějšího povrchu [14]

Dle obr. 13 lze u aglomerátu SWCNTs rozlišit 4 zóny. Tyto zóny mají vzhledem k různé přístupnosti různou dobu ustanovení rovnováhy. Zóny přidružené a vnějšího povrchu jsou schopny vytvořit rovnováhu relativně rychle, kdežto v intersticiální zóně je doba ustanovení rovnováhy závislá na difúzi. Vnitřní zóna je přístupná pouze tehdy, je-li nanotrubička otevřená; rychlost ustanovení rovnováhy je zde závislá na průměru vnitřní nanotrubičky [14].

4.1.2 *Vliv struktury sorbujících se látek na výsledné interakce*

Zatímco MWCNTs mají relativně málo parametrů s přímým i nepřímým vlivem na sorpční procesy, samotné adsorbující se látky mají těchto parametrů podstatně více. Nejdůležitější parametry představuje polarita, polarizovatelnost, molekulová hmotnost, rozpustnost ve vodě, schopnost vytváření vodíkových vazeb, aromaticita a prostorové uspořádání. V podstatě lze říci, že dominantní roli má zde opět elektronová struktura sloučenin [23, 26].

Každý atom uhlíku ve struktuře MWCNTs má jeden π orbital kolmý na povrch nanotrubičky. Proto mohou organické molekuly obsahující π elektrony vytvářet s CNTs π - π interakci. Jedná se převážně o dvojné vazby C=C a aromatické uhlovodíky (benzenové jádro). Mezi nejčastěji pozorovanou interakci patří interakce donor-akceptorní, jejíž síla je závislá na druhu substituentu na aromatickém jádře. CNTs v této interakci mohou vystupovat jako donor, tak i akceptor. O povaze této interakce tedy rozhodují substituenty. Obecně se předpokládá, že sorpce elektron-akceptorních (nitrobenzen, kyselina benzoová) a elektron-donorních (fenol, anilin, chlorbenzen) bude větší, než u aromátů bez substituentů ovlivňujících elektronovou hustotu na aromatickém jádře. Na míře interakce se navíc podílí i míra vlivu substituentů; silnější substituenty by měly vykazovat vyšší sílu π - π interakce oproti substituentům slabším [17, 24].

Přítomnost funkčních skupin dále ovlivňuje výslednou polaritu a polarizovatelnost (vliv rozpouštědla) molekuly. S vyšším podílem oxidických funkčních skupin teoreticky roste sorpční účinnost polárních látek (zvýšení množství center, kde je umožněna donor-akceptorní interakce a tvorba vodíkových vazeb), zato klesá sorpční účinnost látek nepolárních (dochází k redukci hydrofobního charakteru) [17, 24].

Z hlediska prostorové struktury látek je prokázáno, že větší molekuly mají vyšší adsorpční energii; jejich adsorpce tudíž probíhá lépe, než je tomu u molekul menších. Navíc je uvažováno také o tom, že při adsorpci dochází k prostorové deformaci sorbovaných látek na povrchu sorbentu. Pokud má být látka adsorbována, musí energie interakce vykompenzovat energii nutnou na změnu sterického uspořádání [24].

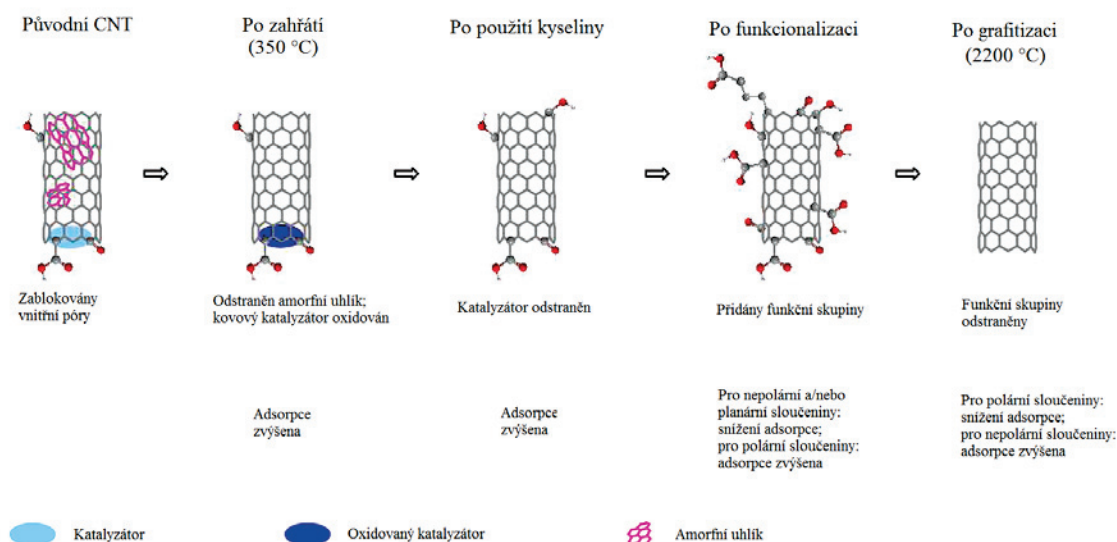
Dalšími vlivy jsou např. hodnota pH, přítomnost solí v roztoku aj. [11]. Tyto vlivy nebyly v této práci studovány, jelikož velkoobjemová manipulace s pH a salinitou by mohla výrazně zvýšit náklady této potenciální sorpční technologie.

4.2 Funkcionalizace a grafitizace

Současné výrobní technologie poskytují nehomogenní složení produktové směsi, jež obsahuje velké množství nanotrubiček s různými průměry, chiralitou, poruchami a navíc bývají znečištěné oxidy kovů, amorfním uhlíkem a navázanými funkčními skupinami, případně adsorbovanými látkami z prostředí. Pro širokou škálu aplikací je tedy nutno takto vyrobené nanotrubičky patřičně upravit, čímž je zvýšena jejich zpracovatelnost a možnost jejich aplikace [27]. V poslední době se rozvinula široká škála metod, jež využívají fyzikálních a chemických rozdílů mezi nanotrubičkami a nečistotami, např. poměr rozměrů, náchylnost k oxidaci aj. k čištění produktu [28].

Vzhledem k tomu, že jsou uhlíkaté nanotrubičky velmi slabě dispergovatelné ve vodě, byla vyvinuta série postupů, jež upravuje vlastnosti nanotrubiček. Mezi nejčastěji používané postupy patří oxidace. Tu lze uskutečnit za použití různých oxidačních činidel ve vodném roztoku [12, 27, 29, 30], případně leptáním kyslíkovou plazmou, jež je ekologičtější [31]. Jiné postupy bývají mnohdy složitější a modifikace je prováděna v několika krocích [32].

Oxidace uhlíkatých nanotrubiček je také využívána při procesu čištění. Po správně provedené oxidaci je totiž možno navázané oxidické skupiny redukovat za využití vysoké teploty; tento proces se nazývá grafitizace. Výsledkem je sorpční materiál tvořený pouze uhlíkatými nanotrubičkami [24]. Celý proces čištění lze popsat pomocí následujícího schématu (obr. 14).



Obrázek 14: Obecný postup čištění uhlíkatých nanotrubiček [24]

Modifikační postupy lze rozdělit na 2 základní skupiny:

- fyzikální (nekovalentní)
- chemické (kovalentní)

Funkcionalizace zahrnuje širokou škálu postupů, omezím se tedy pouze na popis ultrazvukových a oxidačních funkcionalizací, jež byly v této práci studovány. Pro přehlednost budou tyto 2 skupiny rozčleněny do samostatných podkapitol.

4.2.1 Fyzikální funkcionalizace

Tato skupina se vyznačuje tím, že nedochází ke změně chemické struktury sorbentu. Jsou tedy zachovány původní vlastnosti materiálu.

Mezi často využívanou metodu patří sonifikace. Sonifikace se ve většině laboratoří využívá k čištění laboratorního vybavení, má tedy potenciál eliminovat některé adhezni síly. Z tohoto důvodu je ultrazvuk používán k rozbití aglomerátů CNTs převážně ve vodných roztocích. Výsledkem je tedy přeuspořádání na makromolekulární úrovni. Rozpouštědlo zde plní funkci retardéru, tudíž celková reaglomerace probíhá pomaleji oproti rychlosti při výrobním procesu. Ve výsledku lze pozorovat zdánlivé zvětšení objemu sorbentu a tím zvýšení efektivního povrchu využitelného pro sorpční procesy [33, 34].

Jiné využití ultrazvuku spočívá např. v nekovalentním navázání nukleových kyselin na povrch SWCNTs, kde právě nukleová kyselina má potenciál stát se spojovacím článkem mezi biologií a nanotechnologiemi [35].

Dle některých studií je nutné k sonifikaci přistupovat opatrně, jelikož při delším působení dochází roztržení samotné struktury CNTs [7, 34].

4.2.2 *Chemická funkcionalizace*

Chemická funkcionalizace by mohla být zjednodušeně označena jako postup pro navázání funkční nebo funkčních skupin na nanotrubičky. A jako taková je závislá na reaktivitě v jednotlivých oblastech. Předpokládá se, že nanotrubičky jsou na svých koncích uzavřeny hemisférami, jež mají strukturu velmi podobnou fullerénům. Existují dokonce i trubičky otevřené, na konci jsou tedy přítomné klasické alkylové skupiny. V této zóně je reaktivita nejvyšší [36, 37].

Méně reaktivní jsou samotné stěny nanotrubiček. Zde je předpokládána grafenová struktura. Reaktivitu v této zóně zvyšují defekty typu Stone-Wall, sp^3 -hybridizace a případné vakance v mřížce. Chemickou funkcionalizaci lze tedy provést ve všech zónách a výsledek závisí na použitém činidle. Obecně je funkcionalizace spojena s přechodem hybridizací sp^2 na sp^3 a ztrátou π -konjugace [25].

Pro zvýšení sorpční kapacity polárních látek se na MWCNTs zavádí oxidické skupiny, převážně $-COOH$. K úspěšné oxidaci lze přistupovat 2 způsoby. První způsob představuje adici funkčních skupin, jež zachovává původní strukturní skelet. Druhý způsob spočívá v přímé oxidaci grafenové vrstvy, jež narušuje strukturní skelet za současného zvýšení porosity materiálu. Nevýhodou tohoto přístupu je, že při nadměrné oxidaci hrozí vznik grafenových fragmentů a CNTs, jež jsou velmi dobře dispergovatelné ve vodě a jejich případná separace je více než obtížná. Výhodou je naopak otevření uzavřených konců nanotrubiček a tím dochází ke zpřístupnění dalších adsorpčních zón [38, 39].

Mechanismus těchto oxidačních reakcí není nijak odlišný od klasické oxidace organických látek. Míra oxidace je zde závislá především na použitém oxidačním činidle a jeho množství aplikovaném na určité množství sorbentu. Slabá oxidační činidla způsobují slabou oxidaci, silná oxidační činidla a oxidační směsi mohou vést až k fragmentaci MWCNTs [29, 30].

5 Praktická část

Praktická část je zaměřena na ověření sorpčních vlastností monoderivátů benzenu a naftalenu pro původní i upravený sorpční materiál, vyhodnocení sorpčních vlastností těchto sorbentů a jejich porovnání.

5.1 Použité chemikálie

- Naftalen - CHEMAPOL
- Chlorbenzen – Sigma-Aldrich (čistota nad 99,9%)
- Toluén – Sigma-Aldrich (čistota nad 99,9%; Chromasolv® Plus, for HPLC)
- Nitrobenzen - CHEMAPOL
- Kyselina benzoová – CHEMAPOL (čistota nad 99,5%)
- Anilin – Fluka (čistota nad 99,5%)
- Fenol – Lach-Ner (čistota nad 99%)
- Demineralizovaná voda – Milli-Q Plus – Millipore QPAK®1
- Methanol – Riedel-de Haen (čistota nad 99,9%, Chromasolv®)
- a,a,a-trifluortoluen - Supelco
- 4-bromfluorbenzen - Supelco
- Chlornan sodný – Sigma-Aldrich (čistota 6-14%)
- NC7000 - Nanocyl s.a., Belgium

5.2 Použité pomůcky, přístroje a software

Pomůcky:

- Zkumavky o objemu 12ml, uzavíratelné víčkem s teflonovou vložkou; provedeno ověření těsnosti
- Analytické váhy
- Elektronická pipeta – Biohit Proline (100-5000 µl)
- Laboratorní mechanická třepačka – IKA® HS 260
- Laboratorní odstředivka – Chirana M485
- Filtrační papír – Munktell (grade: 1289)
- Ohřívač – Witeg MSH-20D

- Laboratorní sklo
- Chromatografické stříkačky (Hamilton)
- 20 ml vialky pro Head Space analýzu CTC ND18
- Kyvety z křemenného skla – Lightpath Optical (UK) 1-Q-10mm

Přístroje:

- Ultrazvuk – Tesla Teson 4
- Plynový chromatograf Agilent Technologies 7890 MS
 - Detektor: MS 5975C inert XL
 - Injektáž: “Split/Splitless“, PTV
 - Autosampler CTC, Head Space, TDAS 2000
 - ovládací software HP ChemStation
 - databáze NIST 2011
 - kolona HP-5MS, 30m x 0,25 mm x 0,25 um
- UV/VIS spektrometr – Shimadzu UVmini-1240
- XRD spektrometr - Rigaku UltimaIV
- SEM - PHILIPS XL-30
 - rentgenový detektor EDAX pro mikroanalýzu
 - detektory SE a BSE
- SEM – Quanta FEG 450
 - EDS detektor APOLLO X (EDAX)
 - EBSD HIKARI kamera (EDAX)
 - ETD detektor pro SE
 - 4-segmentový BSE detektor
 - zařízení spadá pod působnost RMTVC – Regionální materiálově technické výzkumné centrum (<http://rmtvc.fmmi.vsb.cz/>)
- BET - Thermo Finnigan (Itálie) Sorptomatic 1990

Software:

- MATLAB (R2010a) – MathWorks (<http://www.mathworks.com/>)

5.3 Pracovní postup

- Příprava zásobních standardních roztoků

Zásobní standardní roztoky testovaných látek byly připraveny odvážením čisté látky, popř. roztoku, na analytických vahách s přesností $\pm 0,0001$ g do methanolu a uzavřeny. Koncentrace zásobních standardních roztoků jsou uvedeny v tabulce 1. Roztoky byly použity jednak pro kalibraci přístrojů pro plynovou chromatografii a UV/VIS spektrometrii, a dále pro přípravu sorpčních pokusů metodou statické sorpce.

Tabulka 1: Koncentrace zásobních standardních roztoků

| Látka | Koncentrace standardního roztoku [mg/ml] |
|-------------------|--|
| Naftalen | 20,00 |
| Toluen | 1,26 |
| Chlorbenzen | 1,06 |
| Nitrobenzen | 95,10 |
| Benzoová kyselina | 100,70 |
| Anilin | 97,70 |
| Fenol | 100,90 |

- Modifikace sorbentu - oxidace

4 g původního materiálu NC7000 byly převedeny do 200 ml roztoku NaClO (neředěný pro prudkou oxidaci, 20x zředěný pro mírnou oxidaci) v Erlenmeyerově baňce se zábrusem o objemu 500 ml. Baňka byla umístěna na ohřívač s digitálním nastavením teploty ohřevu umístěným v digestoři (při reakci vzniká plynný chlór). K baňce byl připojen zpětný chladič.

Při prudké oxidaci byl roztok během 30 minut zahříván postupně na 70 °C a na této teplotě ponechán 90 minut. Postupné zahřívání bylo zvoleno z hlediska bezpečnosti práce.

Při mírné oxidaci byl roztok ihned zahříván na 70 °C a na této teplotě ponechán 90 minut.

Po uplynulé době byly roztoky chlazeny pod tekoucí vodou a následně přefiltrovány pomocí Büchnerovy nálevky. Produkt prudké oxidace byl filtrován přes 2 vrstvy filtru 15 minut a nebyl již nadále promýván kvůli ztrátám výtěžnosti. Produkt mírné oxidace byl filtrován přes 1 vrstvu filtru; filtrace proběhla téměř okamžitě. Produkt byl 2x promyt destilovanou vodou.

Pevné produkty byly převedeny na Petriho misky a umístěny do sušárny, kde byly sušeny po dobu 24 hodin při teplotě 70 °C. Produkt prudké oxidace byl označen jako NC7000 prudce oxidovaný, produkt mírné oxidace jako NC 7000 mírně oxidovaný (nebo NC7000 po oxidaci).

- Modifikace sorbentu ultrazvukem

Modifikace byla provedena nepřímo, tzn. umístěním již připraveného sorpčního roztoku s původním neupravovaným sorbentem do ultrazvukové vany po dobu 3 minut. Produkt byl označen jako NC7000 po ultrazvuku.

- Příprava sorpčních pokusů

Do 12 ml zkumavky bylo odváženo cca 0,01g sorpčního materiálu (neupravený nebo mírně oxidovaný), následně přidáno 11 ml demineralizované vody. Každá z testovaných látek byla testována samostatně, neprobíhalo testování směsí. Stříkačkou Hamilton bylo injektováno příslušné množství základního roztoku. Dávkováno bylo 10 až 50 µl základního roztoku chlorbenzenu a toluenu (krok 10 µl), u ostatních látek bylo dávkováno 2 až 10 µl (krok 2 µl). Následně byla zkumavka uzavřena a umístěna na třepačku ve vertikální poloze po dobu 16 hodin, což byl dostatečný čas pro ustanovení rovnováhy pro všechny testované látky, jak bylo zjištěno v předchozích studiích. Rychlost třepání byla nastavena dle potřeby vzhledem k žádanému pohybu vzduchové bubliny ve zkumavce. Po ustanovené době proběhlo odstředění vzorků v laboratorní odstředivce po dobu 3 minut při 2800 otáčkách za minutu. Získaný supernatant (kapalná fáze nad usazeninou) byl analyzován chromatograficky nebo spektrometricky.

Testování ultrazvukem upraveného sorbentu probíhalo výše uvedeným postupem s dalším krokem, jež je popsán v sekci „Modifikace sorbentu ultrazvukem“.

5.3.1 *Metoda GC/MS*

Metoda GC/MS je plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem, s využitím headspace analýzy. Při headspace analýze je odebírán plyn nad roztokem ve vialce, proto je tato metoda výhodná pro analýzu těkavých látek.

Metodou GC/MS byly měřeny koncentrace naftalenu, chlorbenzenu a toluenu metodou kalibrační křivky s využitím vnitřního standardu, což je látka, jež má velmi podobné vlastnosti jako látka analyzována a zaručeně se v testovaném vzorku nevyskytuje.

- Příprava kalibračních roztoků a sestavení kalibračních křivek

Kalibrační křivky byly pětibodové v koncentračním rozsahu 0 – 1000 ng/ml pro zachování lineární závislosti. Bylo připraveno 5 roztoků každé látky v daném rozsahu. Následně došlo k odebrání 5 ml do 20 ml „headspace“ vialky a k roztoku bylo přidáno 10 µl roztoku vnitřního standardu. Pro analýzu naftalenu byl jako vnitřní standard využit 4-bromfluorbenzen, pro analýzu chlorbenzenu a toluenu a,a,a-trifluortoluen. Vialky byly uzavřeny víčkem s nepoužitým teflonovým septem. Při každé sérii měření byla kalibrace ověřena a kalibrační křivky dle potřeby upraveny.

Samotné sestavení kalibrační křivky bylo provedeno pomocí ovládacího softwaru chromatografu.

- Analýza sorpčních roztoků

Pro analýzu testovaných sorpčních roztoků bylo z odstředěných vzorků odebráno 5 ml supernatantu (čirý roztok nad usazeninou), popř. byl naředěn na koncentraci v rozsahu kalibrační křivky. Následně bylo přidáno 10 µl roztoku vnitřního standardu (dle testované látky). Vialky byly uzavřeny víčkem s nepoužitým teflonovým septem a bez odkladu analyzovány metodou GC/MS.

Důležitou podmínkou je zachování stejné koncentrace vnitřního standardu v kalibračních i testovaných vzorcích, jelikož je příslušná naměřená intenzita referenční a slouží k případné korekci náhodných chyb.

- Nastavení chromatografu (pro všechny látky)
 - objem nástřiku – 250 µl, „splitless“ (bez dělení)
 - inkubační teplota pro headspace nástřik – 60 °C
 - inkubační čas pro headspace nástřik – 180 s

- teplota stříkačky během nástřiku – 70 °C
- teplota v nástřikovém prostoru - 200 °C
- teplotní program
 - 40 °C po dobu 5 minut
 - poté 6 °C/min do 140 °C
 - následně 15 °C/min do 200 °C
- hmotnostní detektor v režimu SIM (SIM měří pouze molekulové fragmenty se zadanou molekulovou hmotností připadající na 1 elementární náboj)
 - naftalen - m/z 127, 128
 - chlorbenzen – m/z 77, 112
 - toluen – m/z 91, 92
 - 4-bromfluorbenzen – m/z 95, 174
 - a,a,a-trifluortoluen trifluortoluen – m/z 96, 146

Výsledné koncentrace byly vypočítány ovládacím softwarem Chemstation.

Metoda GC/MS byla sestavena za pomoci vedoucí této práce.

5.3.2 *Metoda UV/VIS spektrometrie*

Metoda UV/VIS spektrometrie byla použita k analýze roztoků nitrobenzenu, benzoové kyseliny, anilinu a fenolu. Vyhodnocení bylo prováděno pomocí kalibračních křivek v rozsahu vlnových délek 190-300 nm. Měřena byla úroveň absorbance pro jednotlivé roztoky, jež byly v případě potřeby zředěny v rozsahu kalibrační křivky. Odečítány byly hodnoty absorbance pro ty vlnové délky, jež vykazovaly nejvyšší absorbanci. Jednotlivé vlnové délky pro příslušné látky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Měřené vlnové délky pro jednotlivé látky

| Látka | Vlnová délka (nm) |
|-------------------|-------------------|
| Nitrobenzen | 267,5 ± 2 |
| Benzoová kyselina | 227,0 ± 2 |
| Anilin | 230,0 ± 2 |
| Fenol | 269,5 ± 2 |

Použitý přístroj byl jednopaprskový.

- Sestavení kalibračních křivek

Kalibrační křivky pro jednotlivé látky byly pětibodové v měřitelném rozsahu přístroje. Sledovala se závislost absorpance na koncentraci, jež byla pro všechny látky lineární. V prvním kroku byla nejprve nastavena korekce pozadí (baseline) měřením spektra destilované vody v daném rozsahu (190-300 nm), jež byla uložena do paměti přístroje. Tato korekce byla vždy provedena před každou sérií měření. Ve druhém kroku bylo provedeno měření testovaných roztoků ve stejném rozsahu. Před každým jednotlivým měřením byla kyveta dvakrát propláchnuta měřeným roztokem, při změně měřené látky byla kyveta navíc propláchnuta methanolem. Získaná spektra byla analyzována zabudovaným softwarem s detekcí maxim. Všechny analyzované látky vykazovaly několik maxim vlnových délek, pro následnou analýzu byla vybrána nejvhodnější hodnota.

Při každé sérii měření byla kalibrace ověřena a kalibrační křivka dle potřeby upravena.

- Analýza testovaných sorpčních roztoků

Pro každou látku byl měřen odebraný supernatant (podle potřeby zředěný) o objemu přibližně 3 ml, jenž byl dostatečný vzhledem k objemu použité kyvety. Postup měření byl stejný jako v případě kalibračních roztoků.

6 Výsledky a diskuze

6.1 Charakterizace použitých sorbentů

Tato část je zaměřena na charakterizaci použitých sorpčních materiálů. Pro možnost ověření je v této práci uvedena i specifikace výrobce. Analyzovány byly všechny druhy sorbentů, kromě ultrazvukem upraveného NC7000, vzhledem k tomu, že v tomto případě se nepředpokládá jakákoliv chemická změna povrchu, pouze dochází k reaglomeraci a reagregaci.

6.1.1 Výrobní specifikace NC7000

Dle informací výrobce se jedná o tenké vícestěnné uhlíkové nanotrubičky vyráběné katalytickou uhlíkovou depozicí par. Jedná se o velkoobjemově vyráběný produkt určený pro průmyslové použití. Samotný výrobce k produktu přikládá i specifikace uvedené v tabulce 3:

Tabulka 3: Výrobní specifikace uvedené výrobcem [40]

| Parametr | Jednotka | Hodnota | Metoda měření |
|-------------------------|-------------------|---------|---------------|
| Střední průměr | Nanometry | 9,5 | TEM |
| Střední délka | Mikrometry | 1,5 | TEM |
| Čistota uhlíku | % | 90 | TGA |
| Oxid kovu | % | 10 | TGA |
| Amorfní uhlík | - | * | HRTEM |
| Měrný specifický povrch | m ² /g | 250-300 | BET |

* Pyrolytický uhlík na povrchu NC7000

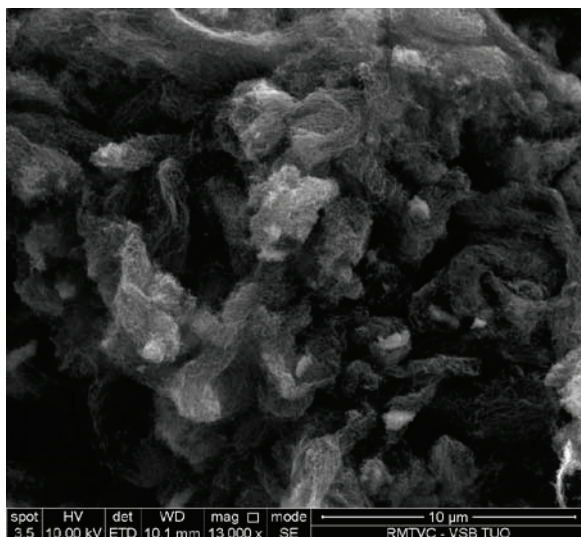
Pro přesnější specifikaci byla provedena série analýz za účelem potvrzení či získání dalších informací:

- Analýza skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) - zjištění morfologie a prvkové analýzy
- rentgenová difrakční analýza (XRD) – analýza periodických struktur
- analýza BET – zjištění měrného specifického povrchu
- Ramanova spektroskopie – analýza funkčních skupin a struktury

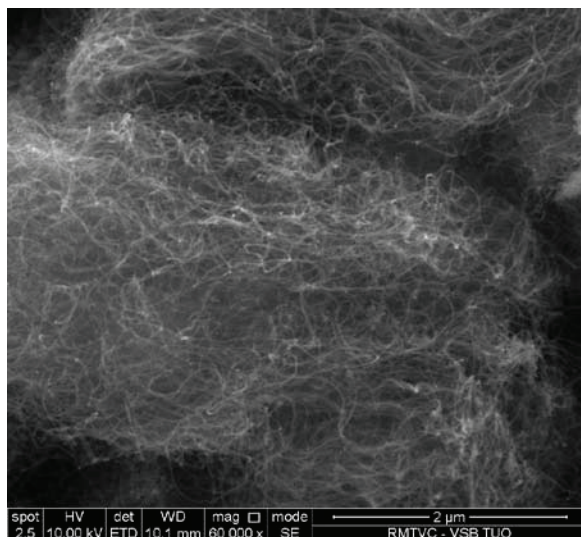
6.1.2 Analýza SEM

Skenovací elektronová mikroskopie (Quanta FEG 450) byla použita pro zjištění povrchové struktury materiálu (obr. 15 – 20) a orientační analýzu jeho prvkového složení (Philips XL-30).

- NC7000 (původní)

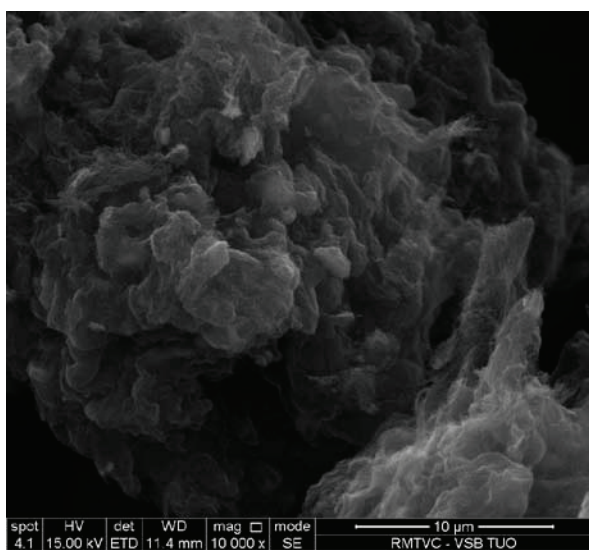


Obrázek 15: Snímek původního NC7000 při 13000x zvětšení, autor Ondřej Dutko

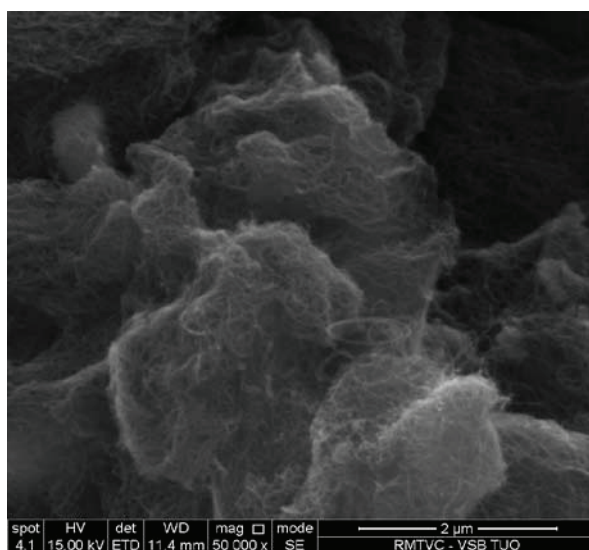


Obrázek 16: Snímek původního NC7000 při 60000x zvětšení, autor Ondřej Dutko

- NC7000 (mírně oxidovaný)

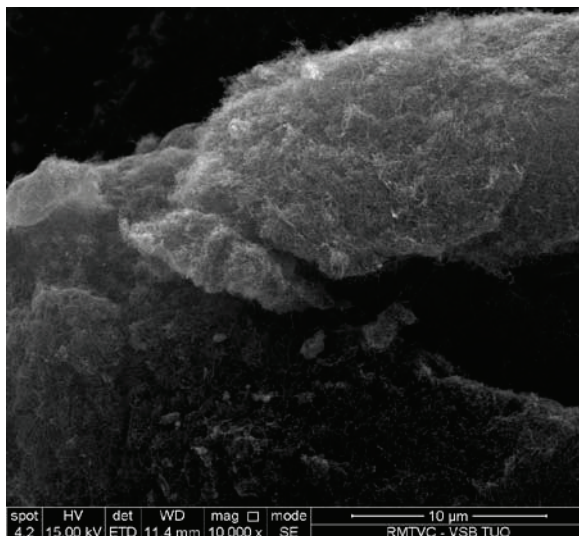


Obrázek 17: Snímek mírně oxidovaného NC7000 při 10000x zvětšení, autor Ondřej Dutko

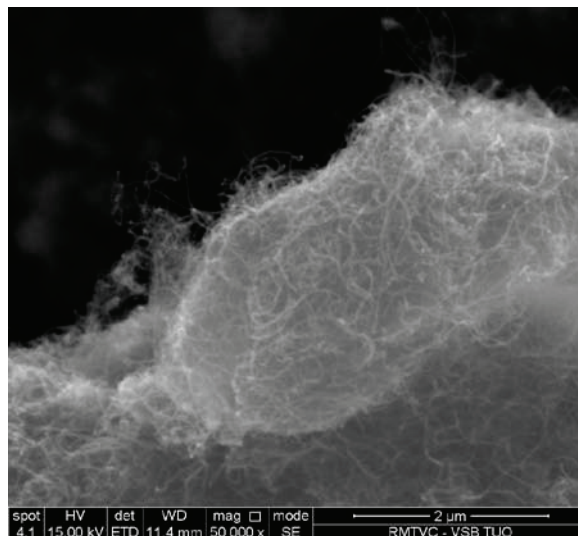


Obrázek 18: Snímek mírně oxidovaného NC7000 při 50000x zvětšení, autor Ondřej Dutko

- NC7000 (prudce oxidovaný)



Obrázek 19: Snímek prudce oxidovaného NC7000 při 10000x zvětšení, autor Ondřej Dutko



Obrázek 20: Snímek prudce oxidovaného NC7000 při 50000x zvětšení, autor Ondřej Dutko

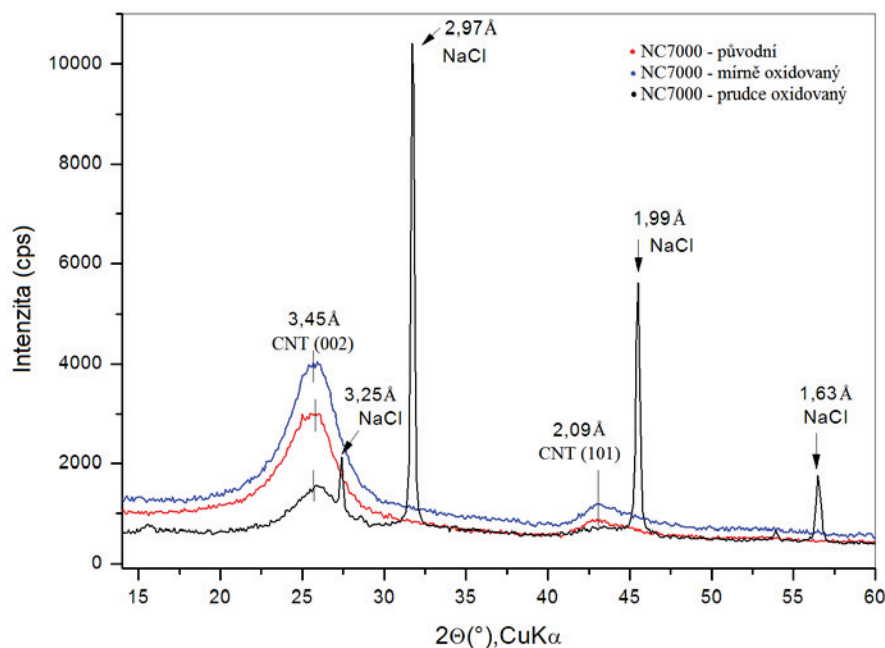
Při porovnání snímků původního a mírně oxidovaného materiálu lze říci, že došlo k částečnému vyčištění sorbentu. Struktura samotných aglomerátů se liší jen nepatrně a uhlíkaté nanotrubičky nejeví známky poškození.

Naproti tomu prudce oxidovaný materiál má úplně jinou aglomerační strukturu, která je lépe orientována a prostorově uspořádána. Uhlíkaté nanotrubičky se zdají být roztřepené.

Důvodem odlišnosti aglomeračních struktur je dispergovatelnost materiálů ve vodných roztocích po jejich úpravě. Prudce oxidovaný sorbent byl velmi dobře dispergovatelný a při sušení došlo k přeuspořádání jednotlivých nanotrubiček. Mírná oxidace dispergovatelnost výrazně nezvýšila, sorbent si při sušení zachoval z velké většiny svou původní aglomerační strukturu.

Prvkovou analýzou byla zjištěna přítomnost uhlíku, kyslíku, hliníku a železa ve všech 3 vzorcích. Nedošlo tedy k odstranění kovových katalyzátorů ani při prudké oxidaci.

6.1.3 RTG difrakční analýza (XRD)



Obrázek 21: XRD difraktogram původního NC7000 a jeho oxidovaných modifikací

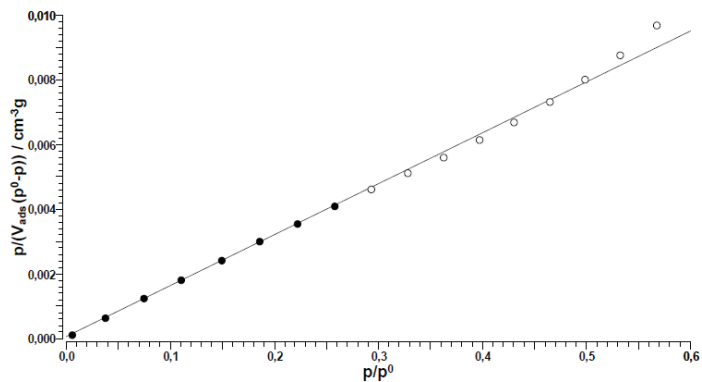
XRD záznam (obr. 21) umožňuje pro všechny 3 testované vzorky pozorovat 2 společné skupiny basálních difrakcí. Dle již dříve provedené studie [41] byly tyto skupiny identifikovány jakožto roviny (002) a (101) hexagonálního grafitu. Mezirovinná vzdálenost pro CNT(002) byla vypočtena s hodnotou $d_{002}=3,45 \text{ Å}$, jež je velmi blízko hodnotě $3,335 \text{ Å}$ pro vzdálenost grafenových vrstev v grafitu; jedná se tedy o vzdálenost mezi jednotlivými grafenovými rovinami v MWCNTs. Žádná z basálních difrakcí ovšem nevykazuje ostré maximum, tudíž se tato vzdálenost bude nepatrně lišit v závislosti na poloměru nanotrubiček.

Dle srovnání intenzit lze usuzovat, že mírná oxidace zvyšuje podíl grafitického uhlíku v sorbentu odstraněním amorfního uhlíku, zatímco prudká oxidace již způsobuje fragmentaci sorbentu a tím narušuje periodickou strukturu, což vede k poklesu intenzity.

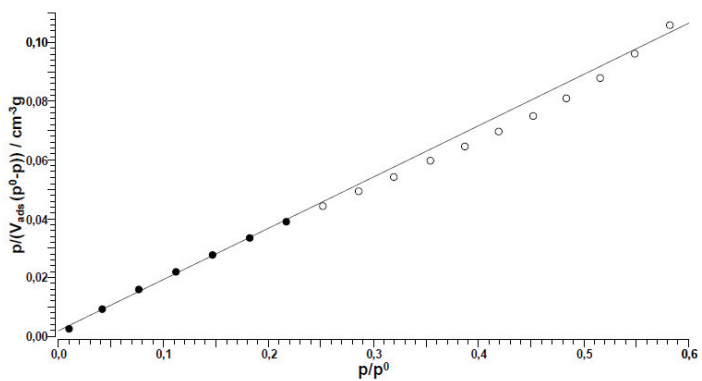
Basální difrakce chloridu sodného jsou detekovány v prudce oxidovaném NC7000 vlivem nedostatečného promytí tohoto sorbentu při přípravě. Identifikovány byly podle dat v referenční databázi použitého přístroje. Chlorid sodný vzniká při oxidačně-redukční reakci z chlornanu sodného, který působí jako oxidační činidlo a sám se redukuje za vzniku NaCl.

6.1.4 *Analýza BET*

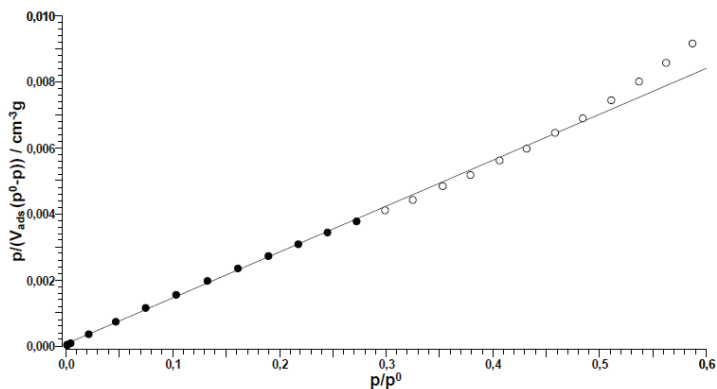
Byla provedena analýza BET (obr. 22 - 24) izotermy ke stanovení měrného specifického povrchu [42], výsledky jsou uvedeny v tabulce 4. Analýza byla provedena v laboratořích katedry analytické chemie a zkoušení materiálů, FMMI, VŠB-TUO.



Obrázek 22: BET izoterma původního NC7000



Obrázek 23: BET izoterma prudce oxidovaného NC7000



Obrázek 24: BET izoterma mírně oxidovaného NC7000

Tabulka 4: Výsledky analýzy měrného specifického povrchu vzorků

| Vzorek | Měrný specifický povrch [m ² /g] |
|---------------------------|---|
| NC7000 - původní | 275,04 |
| NC7000 – prudce oxidovaný | 24,71 |
| NC7000 – mírně oxidovaný | 311,33 |

Z výsledků vyplývá, že u prudce oxidovaného NC7000 je měrný specifický povrch přibližně 10x menší. Důvodem může být přítomnost krystalického NaCl, jakožto inertního materiálu na povrchu sorbentu, jež může zablokovat póry. U mírně oxidovaného NC7000 je zvýšení měrného specifického povrchu pravděpodobně způsobeno zavedením funkčních skupin do struktury, čímž došlo k jejímu narušení, jež zvýšilo porositu.

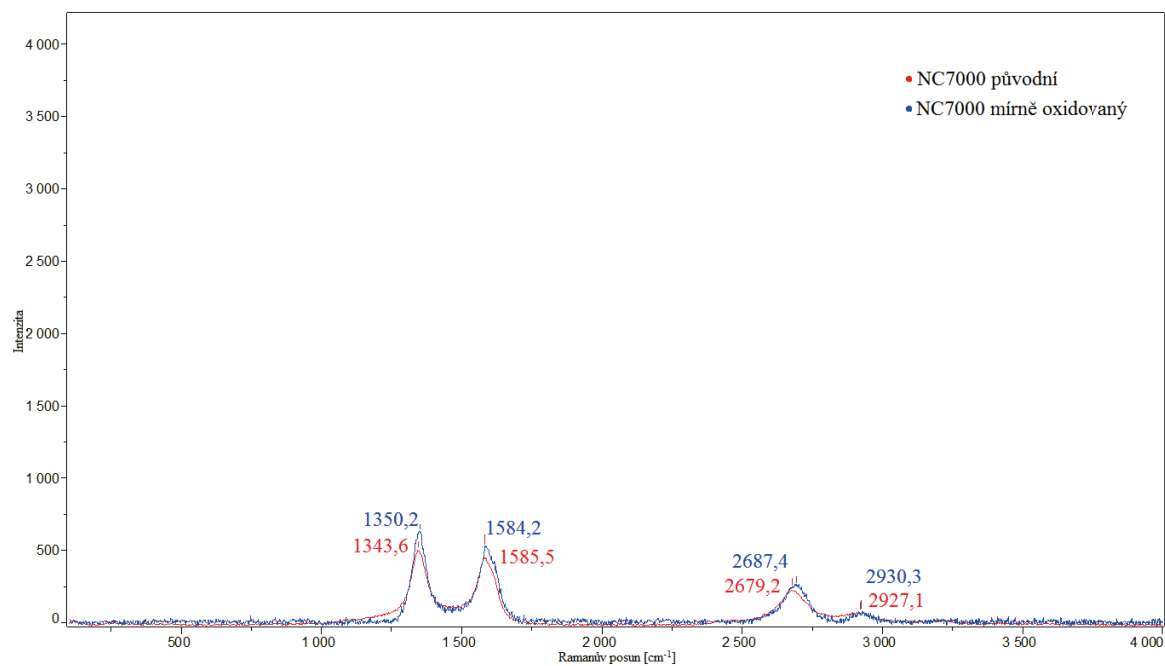
6.1.5 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je často využívána k porovnání a studiu struktury uhlíkatých nanotrubíček, lze ji dokonce využít i k určení míry funkcionalizace [36]. V této práci bude využita k porovnání míry oxidace a identifikaci oxidických skupin vázaných na povrchu sorbentu.

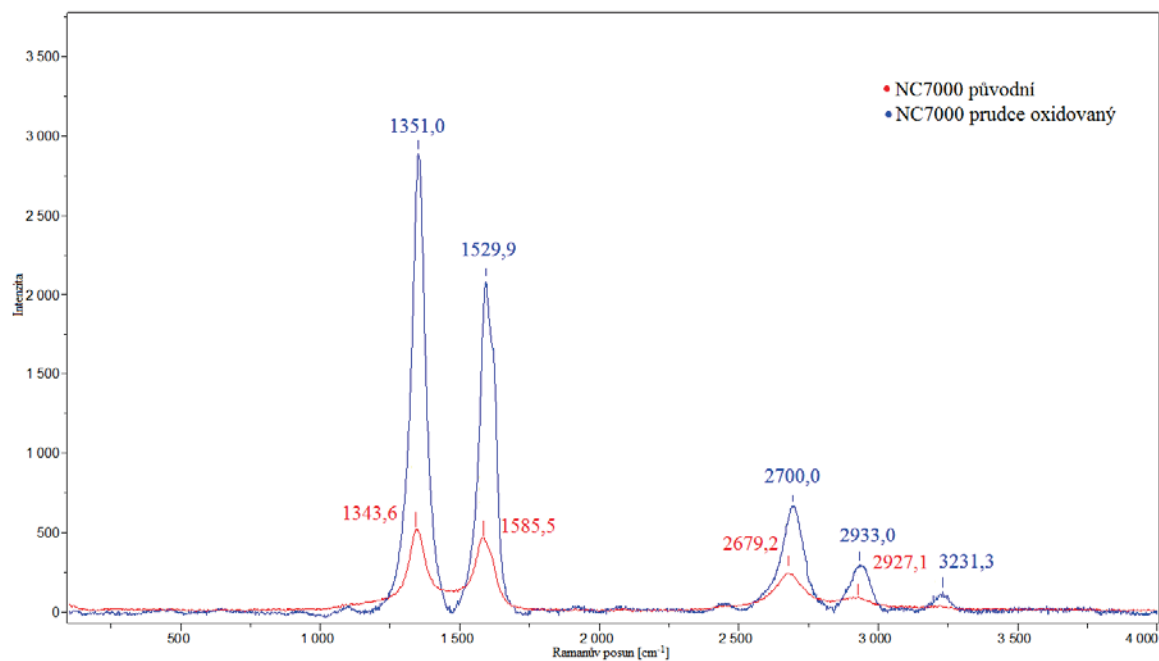
Pro vyhodnocení jednotlivých spekter (obr. 25 a 26) byly využity poznatky z již provedených studií [36, 41, 43–45]. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Výsledky měření jednotlivých vzorků s identifikací pásů a vypočteným poměrem I_D/I_G

| Vzorek | Pík | Intenzita píku | Pološířka pásu | Identifikace pásu | I _D /I _G |
|---------------------------|--------|----------------|----------------|-------------------|--------------------------------|
| NC7000 - původní | 1343,6 | 292,24 | 68,27 | D | 1,106 |
| | 1585,5 | 264,13 | 86,07 | G | |
| | 2679,2 | 138,120 | 127,63 | 2D | |
| | 2927,0 | 54,20 | 124,66 | vazba -C-H | |
| NC7000 - mírně oxidovaný | 1351,0 | 176,78 | 56,39 | D | 1,206 |
| | 1585,5 | 146,60 | 62,33 | G | |
| | 2691,1 | 73,13 | 100,91 | 2D | |
| | 2940,4 | 24,81 | 14,84 | vazba -C-H | |
| NC7000 - prudce oxidovaný | 1352,5 | 3345,63 | 65,30 | D | 1,370 |
| | 1592,9 | 2441,68 | 65,30 | G | |
| | 2700,0 | 746,21 | 92,01 | 2D | |
| | 2932,9 | 367,46 | 92,01 | vazba -C-H | |
| | 3231,2 | 120,25 | 47,49 | vazba -O-H | |



Obrázek 25: Srovnání ramanových spekter původního a mírně oxidovaného NC7000



Obrázek 26: Srovnání spekter původního a prudce oxidovaného NC7000

Pro určení míry oxidace je často využíván poměr I_D/I_G , což je poměr intenzit pásů D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) a G ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$) [44]. Pás G představuje uhlík vázaný v hybridizaci sp^2 v hexagonální mřížce (jako v grafenu), k intenzitě pásu D přispívá převážně amorfni uhlík a vyskytující se poruchy grafenové struktury. Právě oxidace způsobuje přechod uhlíku ze stavu sp^2 do sp^3 , čímž lze vysvětlit vyšší hodnotu poměru I_D/I_G u prudce oxidovaného sorbentu oproti mírně oxidovanému.

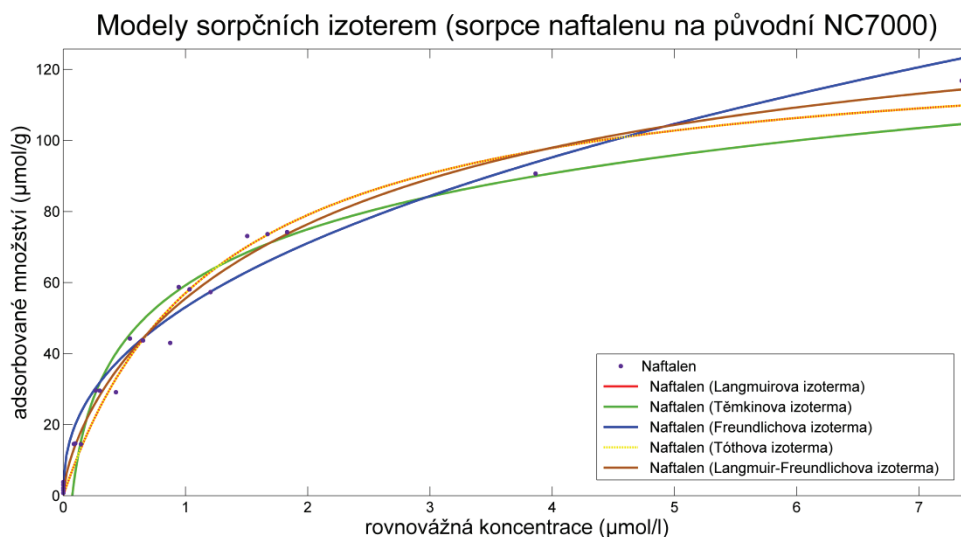
V některých studiích bylo ukázáno, že uhlíkaté nanotrubičky kovového charakteru vykazují výrazné intenzity v pásu D, což je způsobenou dvojitou rezonancí. První rezonance je způsobena excitací elektronů dopadajícím světlem. Pokud se tato excitace vyskytne u nanotrubičky s kovovým charakterem, může dojít ke druhé rezonanci, jež nastává při defektu či poruše v rozptylu. To je způsobeno nenulovou hustotou stavů v zakázaném pásu, čímž jsou splněny podmínky pro další excitaci. Nanotrubičky s polovodičovým charakterem ve svém zakázaném pásu totiž tyto stavy nemají [36, 45].

Další detekovaný pás v oblasti ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) byl identifikován jako 2D [43], u prudce oxidovaného NC7000 došlo i k detekci pásu ($3231,3\text{ cm}^{-1}$), jež byl identifikován jako hydroxylová skupina [46].

6.2 Hodnocení sorpčních schopností MWCNTs

V této části bude popsán obecný náhled na sorpci studovaných organických polutantů na MWCNTs a její vyhodnocení pomocí sorpčních izoterem. Získaná experimentální data byla analyzována v programu MATLAB (R2010a). Data byla proložena v případě všech testovaných organických látek různými modely nelineárních sorpčních izoterem: Langmuirovy, Freundlichovy, Těmkinovy, Tóthovy a Langmuir-Freundlichovy s cílem získat nejvhodnější popis chování dané látky ve vodném roztoku a její afinity k použitému sorbentu. Nejvhodnější model pro danou látku a použitý sorpční materiál byl vybrán na základě hodnoty spolehlivosti R^2 .

K řešení otázky sorpcí je zde přístupováno jakožto k matematickému řešení (prokládání bodů modelovou funkcí), samotná podstata sorpcí je vyhodnocována až na základě získaného modelu. Na obr. 27 jsou znázorněny všechny vypočtené sorpční izotermy popisující sorpci naftalenu na původní NC7000. V tab. 6 jsou uvedeny získané hodnoty R^2 .



Obrázek 27: Modely sorpčních izoterem naftalenu (původní NC7000)

Tabulka 6: Vyhodnocení přesnosti modelů

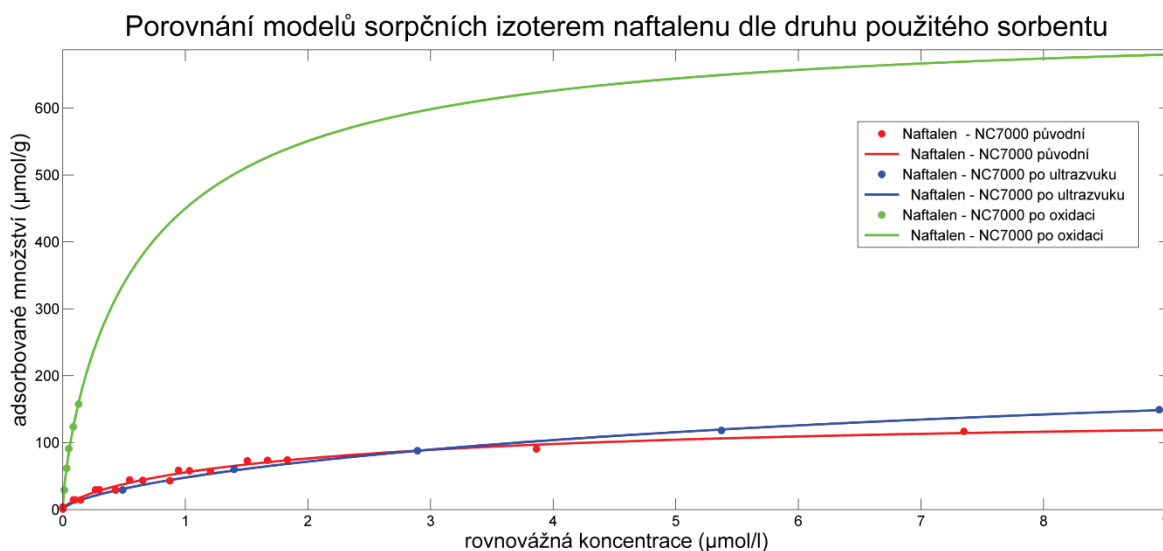
| Model | Hodnota spolehlivosti (R^2) |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Langmuirova izoterma | 0,9799 |
| Těmkinova izoterma | 0.9434 |
| Freundlichova izoterma | 0.9565 |
| Tóthova izoterma | 0.9799 |
| Langmuir-Freundlichova izoterma | 0.9860 |

Z výsledků vyplývá, že nejvhodnějším modelem pro sorpci naftalenu na uvedený adsorbent je Langmuir-Freundlichova izoterma, která zahrnuje nejen vznik monovrstvy na povrchu adsorbentu, ale rovněž heterogenitu adsorpčních zón. Uvedený postup byl dodržen pro všechny ostatní látky i sorpční materiály.

6.3 Porovnání sorpčních účinností látek pro jednotlivé druhy sorbentů

Na obr. 28-34 jsou znázorněny modely sorpčních izoterem pro sledované organické látky, které byly vyhodnoceny na základě hodnoty spolehlivosti R^2 jako nejvhodnější. V tab. 7-13 jsou zařazeny vybrané modely izoterem pro každou látku a použitý sorpční materiál, zjištěné maximální sorpční kapacity odpovídající koeficientu k (rovnice 1.3 a 1.9). V případě oxidovaných adsorbentů byl použit pouze mírně oxidovaný NC7000 a to z důvodu velmi silných interakcí prudce oxidovaného adsorbentu NC7000 s vodou, které vedly k nemožnosti separace pevné fáze od kapalně. Účinnost sorpce tak nebylo možno zvolenými metodami vyhodnotit.

- Naftalen

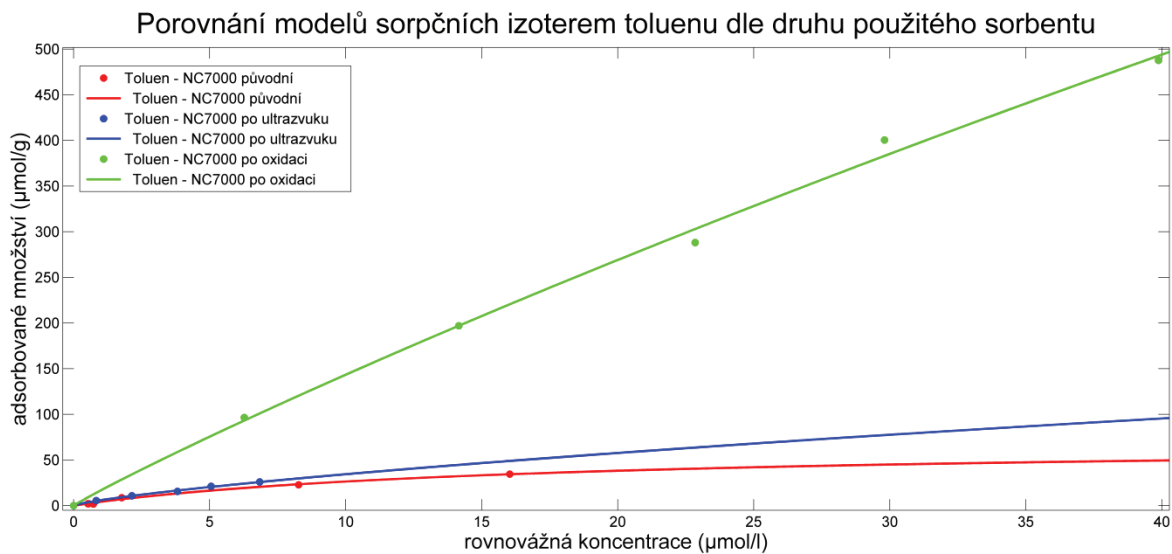


Obrázek 28: Modely sorpčních izoterem naftalenu pro různé sorbenty (NC7000 původní, NC7000 po ultrazvuku, NC7000 po oxidaci)

Tabulka 7: Hodnoty maximálních sorpčních kapacit a hodnot spolehlivosti R^2 pro sorpci naftalenu na všechny použité sorbenty

| Úprava | Model | Sorpční kapacita (μmol/g) | Hodnota spolehlivosti (R^2) |
|------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| Bez úpravy | Langmuir-Freundlichova izoterma | 147,0 | 0,9861 |
| Sonifikace | Langmuir-Freundlichova izoterma | 267,4 | 0,9992 |
| Oxidace | Langmuir-Freundlichova izoterma | 732,2 | 0,9934 |

- Toluen

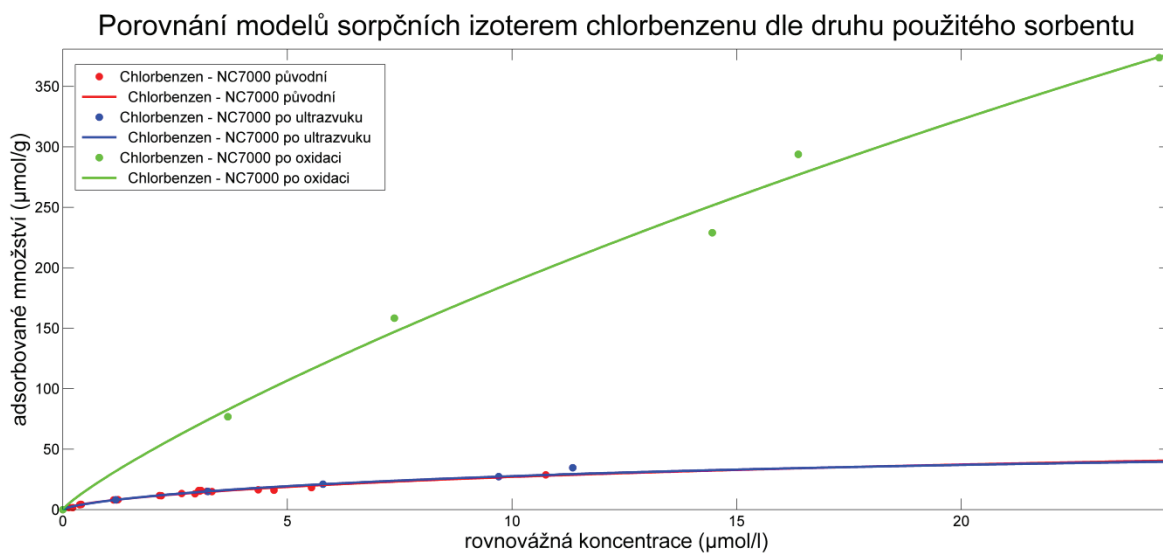


Obrázek 29: Modely sorpčních izoterem toluenu pro různé sorbenty (NC7000 původní, NC7000 po ultrazvuku, NC7000 po oxidaci)

Tabulka 8: Hodnoty maximálních sorpčních kapacit a hodnot spolehlivosti R^2 pro sorpci toluenu na všechny použité sorbenty

| Úprava | Model | Sorpční kapacita [$\mu\text{mol/g}$] | Hodnota spolehlivosti (R^2) |
|------------|---------------------------------|---|------------------------------------|
| Bez úpravy | Langmuir-Freundlichova izoterma | 70,39 | 0,9948 |
| Sonifikace | Langmuir-Freundlichova izoterma | 747,8 | 0,9939 |
| Oxidace | Langmuir-Freundlichova izoterma | 4597,0 | 0,9967 |

- Chlorbenzen

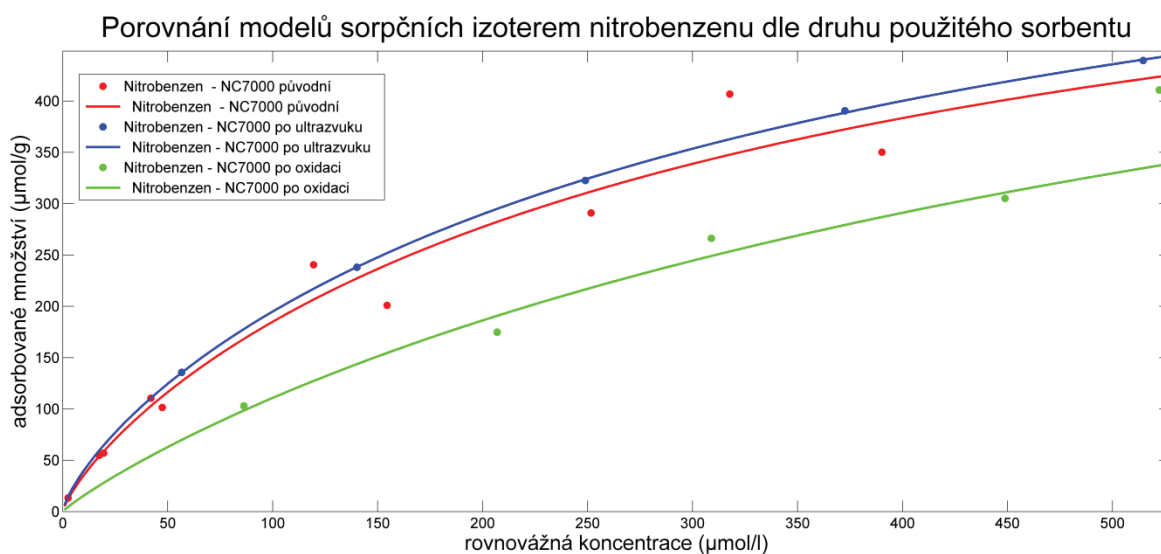


Obrázek 30: Modely sorpčních izoterem chlorbenzenu pro různé sorbenty (NC7000 původní, NC7000 po ultrazvuku, NC7000 po oxidaci)

Tabulka 9: Hodnoty maximálních sorpčních kapacit a hodnot spolehlivosti R^2 pro sorpci chlorbenzenu na všechny použité sorbenty

| Úprava | Model | Sorpční kapacita [$\mu\text{mol/g}$] | Hodnota spolehlivosti (R^2) |
|------------|---------------------------------|---|------------------------------------|
| Bez úpravy | Langmuir-Freundlichova izoterma | 76,1 | 0,9872 |
| Sonifikace | Langmuir-Freundlichova izoterma | 61,4 | 0,9999 |
| Oxidace | Langmuir-Freundlichova izoterma | 2030,0 | 0,9901 |

- Nitrobenzen

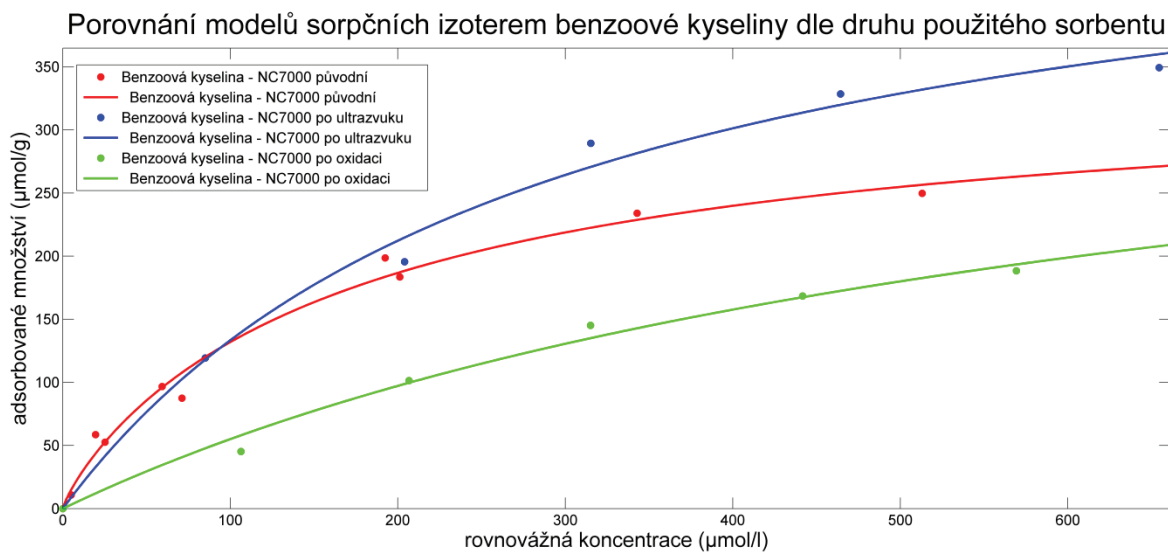


Obrázek 31: Modely sorpčních izoterm nitrobenzenu pro různé sorbenty (NC7000 původní, NC7000 po ultrazvuku, NC7000 po oxidaci)

Tabulka 10: Hodnoty maximálních sorpčních kapacit a hodnot spolehlivosti R^2 pro sorpci nitrobenzenu na všechny použité sorbenty

| Úprava | Model | Sorpční kapacita [$\mu\text{mol/g}$] | Hodnota spolehlivosti (R^2) |
|------------|---------------------------------|---|------------------------------------|
| Bez úpravy | Langmuir-Freundlichova izoterma | 673,1 | 0,9538 |
| Sonifikace | Langmuir-Freundlichova izoterma | 716,1 | 0,9999 |
| Oxidace | Langmuir-Freundlichova izoterma | 736,9 | 0,9756 |

- Benzoová kyselina

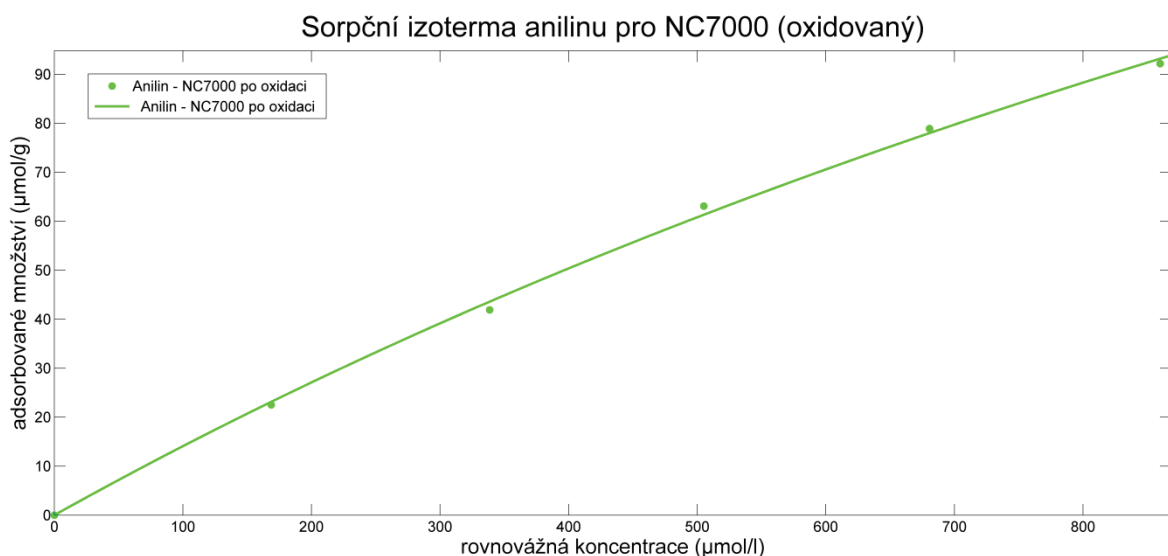


Obrázek 32: Modely sorpčních izoterm benzoové kyseliny pro různé sorbenty (NC7000 původní, NC7000 po ultrazvuku, NC7000 po oxidaci)

Tabulka 11: Hodnoty maximálních sorpčních kapacit a hodnot spolehlivosti R^2 pro sorpci benzoové kyseliny na všechny použité sorbenty

| Úprava | Model | Sorpční kapacita [$\mu\text{mol/g}$] | Hodnota spolehlivosti (R^2) |
|------------|---------------------------------|---|------------------------------------|
| Bez úpravy | Langmuir-Freundlichova izoterma | 344,2 | 0,9842 |
| Sonifikace | Langmuirova izoterma | 519,0 | 0,9759 |
| Oxidace | Langmuirova izoterma | 416,6 | 0,9891 |

- Anilin



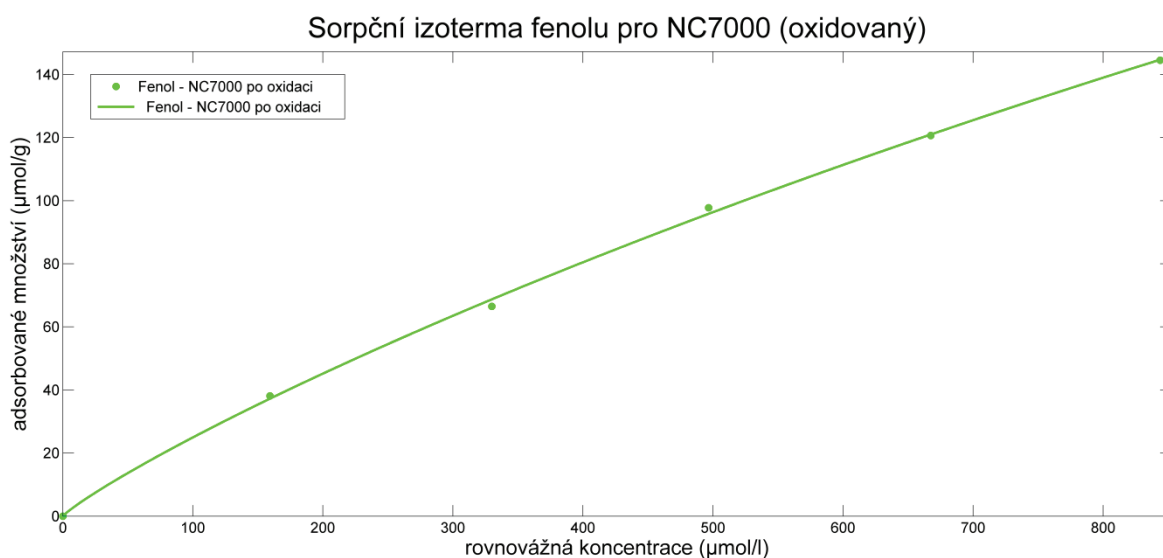
Obrázek 33: Model sorpční izotermy anilinu pro sorbent NC7000 po oxidaci

Tabulka 12: Hodnoty maximálních sorpčních kapacit a hodnot spolehlivosti R^2 pro sorpci anilinu na všechny použité sorbenty

| Úprava | Model | Sorpční kapacita [$\mu\text{mol/g}$] | Hodnota spolehlivosti (R^2) |
|------------|----------------------|---|------------------------------------|
| Bez úpravy | - | ~ 0 | - |
| Sonifikace | - | neměřeno | - |
| Oxidace | Langmuirova izoterma | - | 0,9987 |

Vzhledem k nereprodukovatelnosti měření pro interakce anilin-neupravený NC7000, nebyla analýza experimentálních dat provedena. Ze získaných dat bylo vyhodnoceno, že původní NC7000 není vhodným adsorbentem pro anilin. Z tohoto důvodu nebylo provedeno ani testování účinnosti sorpce ultrazvukem upraveného NC7000, jelikož při této úpravě se nemění chemická struktura původního NC7000. Výsledky sorpce mohou být ovlivněny úpravou pH vodného roztoku, avšak v této práci byla zaměřena pozornost na interakce látek s různě upravenými povrchy NC7000, proto úprava pH roztoků nebyla prováděna.

- Fenol



Obrázek 34: Model sorpční izotermy fenolu pro sorbent NC7000 po oxidaci

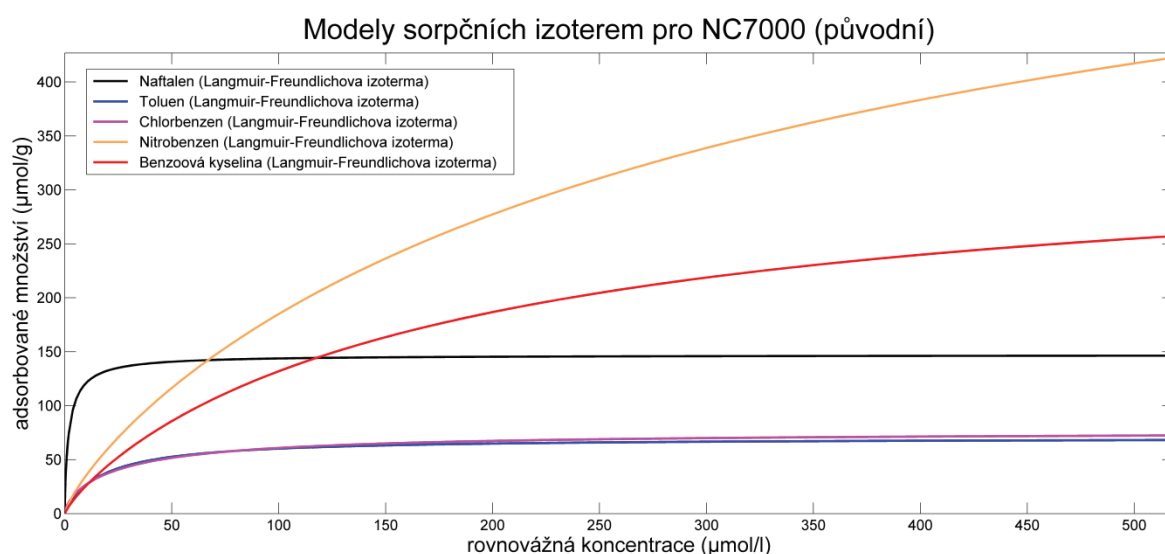
Tabulka 13: Hodnoty maximální sorpční kapacity a hodnoty spolehlivosti R^2 pro sorpci fenolu na všechny použité sorbenty

| Úprava | Model | Sorpční kapacita [$\mu\text{mol/g}$] | Hodnota spolehlivosti (R^2) |
|------------|---------------------------------|---|------------------------------------|
| Bez úpravy | - | ~ 0 | - |
| Sonifikace | - | neměřeno | - |
| Oxidace | Langmuir-Freundlichova izoterma | - | 0,9993 |

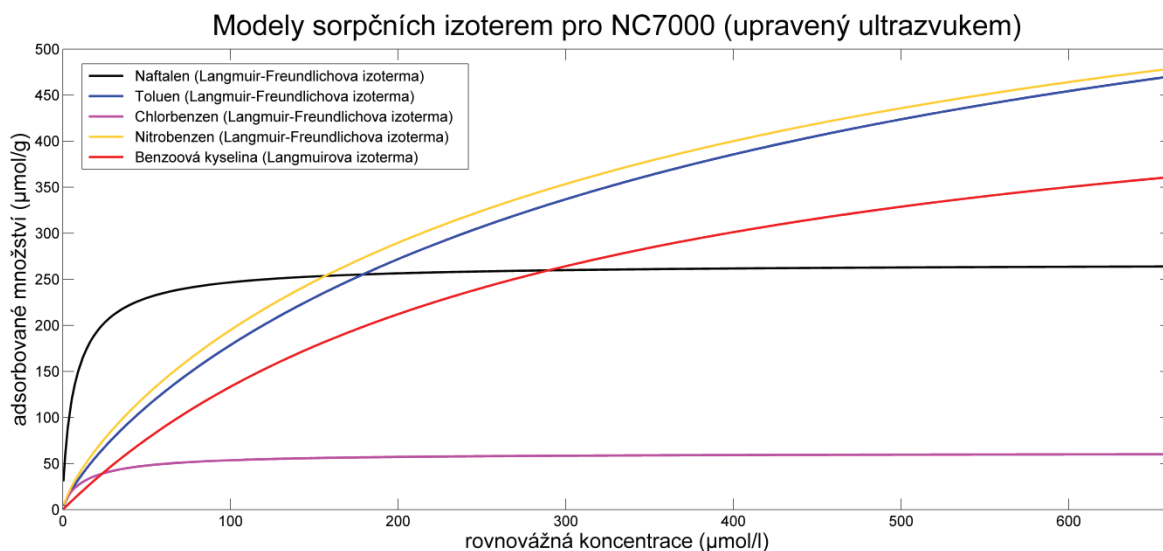
Rovněž v případě fenolu byla měření rovnovážných koncentrací ve vodném roztoku po sorpci pro neupravený NC7000 nereprodukovatelná, proto nebyla analýza experimentálních dat provedena. Ze získaných dat bylo vyhodnoceno, že původní NC7000 není vhodným adsorbentem pro fenol. Z tohoto důvodu nebylo provedeno ani měření ultrazvukem upraveného NC7000. Výsledky sorpce mohou být, podobně jako v případě anilinu, ovlivněny úpravou pH vodného roztoku, která nebyla z výše uvedených důvodů prováděna.

6.4 Porovnání sorpčních účinností látek v závislosti na použitém sorbentu.

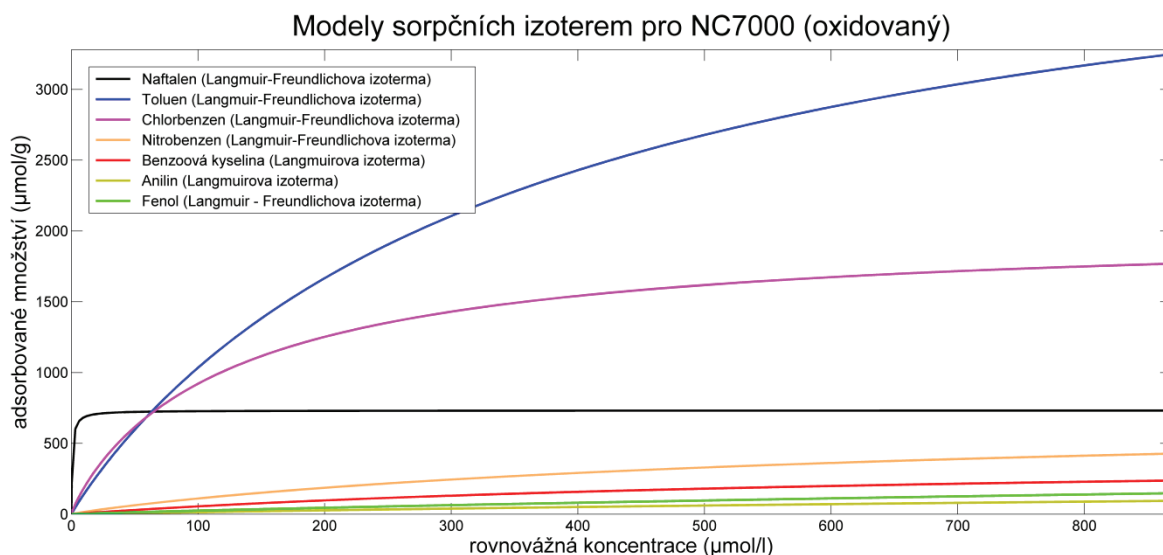
Na obr. 35-37 jsou znázorněny modely nejvhodnějších sorpčních izoterem pro všechny sledované látky a jednotlivé sorpční materiály (NC7000 původní, NC7000 po úpravě ultrazvukem a NC7000 oxidovaný). Obr. 35-36 nezahrnují fenol a anilín z výše uvedených důvodů – nereprodukovatelnosti získaných experimentálních dat.



Obrázek 35: Modely sorpčních izoterem sledovaných látek mimo anilín a fenol pro sorbent NC7000 původní



Obrázek 36: Modely sorpčních izoterem sledovaných látek mimo anilin a fenol pro sorbent NC7000 upravený ultrazvukem



Obrázek 37: Modely sorpčních izoterem všech sledovaných látek pro sorbent NC7000 oxidovaný

6.5 Celkové zhodnocení

V tab. 14 jsou seřazeny získané výsledky maximálních sorpčních kapacit pro jednotlivé organické látky a pro jednotlivé adsorpční materiály, které jsou doplněny fyzikálně-chemickými vlastnostmi důležitými pro sorpční proces, jako je molární hmotnost sloučeniny, její rozpustnost ve vodě a rozdělovací koeficient oktanol-voda K_{OW} .

Tabulka 14: Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti a maximální sorpční kapacity pro sledovanou látku a použité adsorbenty.

| Látka | Molární hmotnost (g/mol) | Rozpustnost ve vodě ($\mu\text{mol/l}$) | log K_{OW} [47] | Sorpční kapacita ($\mu\text{mol/g}$) | | |
|-------------------|--------------------------|---|-------------------|--|----------------------|------------------------|
| | | | | původní NC7000 | NC7000 po ultrazvuku | NC7000 mírně oxidovaný |
| Naftalen | 128,17 | 234,06 | 3,30 | 147,0 | 267,4 | 732,2 |
| Toluen | 92,14 | 5100,9 | 2,73 | 70,39 | 747,8 | 4597,0 |
| Chlorbenzen | 112,56 | 4142,7 | 2,84 | 76,1 | 61,4 | 2030,0 |
| Nitrobenzen | 123,06 | 15439,6 | 1,85 | 673,1 | 716,1 | 736,9 |
| Benzoová kyselina | 122,12 | 27841,5 | 1,87 | 344,2 | 519,0 | 416,6 |
| Anilin | 93,13 | 386556,4 | 0,90 | ~0 | netestováno | 357,3 |
| Fenol | 94,11 | 881946,7 | 1,46 | ~0 | netestováno | 775,9 |

Z hlediska sledovaných organických látek lze rozbořem získaných výsledků odvodit, že účinnost sorpcí je výrazně ovlivněna jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi a zároveň se významně projevuje druh substituentu na aromatickém jádru derivátu benzenu.

Z hlediska modifikace povrchů původního sorbentu modifikace ultrazvukem zvýšila nepatrně sorpční kapacitu všech látek (vyjma toluenu, kde došlo k výraznému nárůstu), což bylo předpokládáno vzhledem k rozbití aglomerátů a tím ke zvýšení počtu dostupných adsorpčních zón. Velké zvýšení sorpční kapacity toluenu se nepodařilo vysvětlit.

V případě úpravy sorbentu oxidací došlo u všech látek k nárůstu sorpční kapacity, avšak u některých látek byla snížena afinita, nebyl sledován rychlý průběh nasycení povrchu adsorbentu adsorbovanou látkou. Při zavedení karboxylové skupiny, která má elektron-akceptorní charakter, na povrch nanotrubiček, došlo ke změně povahy povrchových vlastností sorbentu. Úprava oxidací pravděpodobně vedla k zavedení polárnějších funkčních skupin (-COOH a -OH) na povrch původně nepolárního sorbentu, což vedlo k lepší interakci adsorbentu s vodním prostředím a umožnilo snadnější průnik testovaných organických látek k povrchu adsorbentu.

Většina experimentů byla proložena modely Langmuir-Freundlichovy izotermy, což odpovídá možnému výskytu defektů v grafenové struktuře a předpokládá adsorpci látek na heterogenních adsorpčních zónách. Pouze data získána pro benzoovou kyselinu a anilin byla proložena modelem Langmuirovy izotermy, což může odpovídat jinému typu interakcí mezi povrchem adsorbentu a adsorbovanou látkou, zejména z důvodu výskytu funkčních skupin polárního charakteru u modifikovaného adsorbentu.

Naftalen vykazuje vysokou afinitu vůči všem testovaným formám NC7000. Je to pravděpodobně způsobeno jeho strukturou, nízkou rozpustností ve vodě, vyšší molární hmotností a vysokou afinitou k nepolárním látkám (dle $\log K_{ow}$ nejvyšší afinitou z testovaného souboru látek). Nejvýznamnější nárůst sorpční kapacity pro oxidovanou formu NC7000 je pravděpodobně způsoben přítomností oxidických skupin (-C=O, -COOH), jež umožňují další π - π interakce, případně otevřením konců nanotrubiček po provedené oxidaci, čímž byl zvýšen počet dostupných adsorpčních center. Přítomnost funkčních skupin, ani otevření konců nanotrubiček, se nepodařilo s použitím uvedených metod prokázat.

Toluen a chlorbenzen mají ve struktuře slabý substituent 1. třídy, který má elektron-donorní charakter a zvyšuje elektronovou hustotu na aromatickém jádře. V případě chlorbenzenu volný elektronový pár na atomu chloru vstupuje do interakce s aromatickým systémem benzenového jádra a tím zvyšuje elektronovou hustotu na benzenovém jádře. Právě tato zvýšená hustota má pravděpodobně za následek existenci repulze mezi aromatickým jádrem a dvojnými vazbami v grafenové struktuře. Tato repulze je kompenzována vyšší afinitou látek k adsorbentu než k vodnému prostředí, kterou charakterizuje vyšší rozdělovací koeficient $\log K_{ow}$. Pro oxidovanou formu je pozorován prudký nárůst sorpční kapacity a afinity, jež je opět způsobena lepší dispergovatelností sorbentu ve vodném prostředí a lepší dostupností adsorpčních míst

pro adsorbované látky. Rozdíl těchto sorpčních kapacit bude pravděpodobně způsoben rozdílnou povahou substituentů.

Nitrobenzen a benzoová kyselina mají ve struktuře silné substituenty 2. třídy, jež snižují elektronovou hustotu na aromatickém jádře. Ta má za následek vznik přitažlivé síly mezi jádrem a dvojnými vazbami v grafenové struktuře, kde jádro svůj deficit kompenzuje částečným překryvem orbitalů podobně jako v případě vodíkové vazby. Po oxidaci nedošlo k výraznému nárůstu sorpční kapacity, zavedení oxidických skupin pravděpodobně způsobuje repulzi. Úbytek sorpčních zón na povrchu je tedy kompenzován výskytem nových zón při otevření konců nanotrubiček, což je podpořeno změnou sorpčního modelu u benzoové kyseliny. Sorpční kapacita benzoové kyseliny je dokonce nižší než po ultrazvukové úpravě, což bude pravděpodobně způsobeno sterickými vlivy.

Anilin a fenol pro neoxidovaný sorbent vykazují mizivou sorpční kapacitu. Tyto látky mají ve své struktuře silný substituent 1. třídy s volným elektronovým párem, který vstupuje do interakce s aromatickým jádrem a tím převažuje elektron-donorní rezonanční efekt dané skupiny (-OH, -NH₂), který zvyšuje elektronovou hustotu na aromatickém jádru. Tím mohou být oslabeny přitažlivé síly mezi molekulami anilinu a fenolu a povrchem nanotrubiček. Navíc jsou obě látky schopné s vodou vytvářet vodíkové vazby, což zvyšuje jejich rozpustnost ve vodě a vede ke snížení jejich afinity k nepolárnímu povrchu, což dokazují nižší hodnoty rozdělovacích koeficientů ve srovnání s ostatními sledovanými látkami. Po oxidaci bylo pozorováno mírné zvýšení sorpční kapacity, je možné že adsorpce probíhá jak mechanismem vodíkových vazeb mezi nově vzniklými funkčními skupinami na povrchu adsorbentu, tak s využitím π - π interakcí. Přesto vysoká rozpustnost a nízký rozdělovací koeficient obou uvedených látek počet těchto interakcí snižují.

7 Závěr

Bakalářská práce je zaměřena na studium interakcí vybraných organických látek s uhlíkatými nanotrubičkami s různým povrchem. Pro studium byly použity různé deriváty benzenu, vyznačující se přítomností různých funkčních skupin na aromatickém jádru, které ovlivňují vlastnosti a chování daných látek. Jedná se o naftalen, toluen, chlorbenzen, nitrobenzen, benzoovou kyselinu, anilin a fenol. Uvedené látky byly sledovány při interakcích s nepolárním povrchem komerčně připravených uhlíkatých nanotrubiček NC7000, a dále s modifikovaným povrchem NC7000 a to povrchem upraveným fyzikální modifikací ultrazvukem (sonifikací) a chemickou modifikací oxidací povrchu chlornanem sodným. Interakce organických látek byly sledovány pomocí metod statické sorpce, zjištěná experimentální data byla vyhodnocena proložením vybraných modelů nelineárních izoterem a stanovením maximálních sorpčních kapacit pro danou látku a daný adsorpční materiál.

Získaná experimentální data byla proložena různými modely sorpčních izoterem pro všechny uvedené látky a materiály a na základě hodnocení spolehlivosti R^2 byly vybrány nejvhodnější modely, které v této práci odpovídaly zejména Langmuir-Freundlichově izotermě. Pouze v případě kyseliny benzoové a modifikovaných forem adsorbentu a anilinu byla jako vyhovující model vybrána Langmuirova izoterma. Langmuir-Freundlichova izoterma vypovídá o heterogenním povrchu použitého sorbentu.

Bylo zjištěno, že komerčně dostupný materiál NC7000 bez úpravy byl vhodným sorbentem pro nitrobenzen a kyselinu benzoovou, které patří mezi deriváty benzenu obsahující substituent 2. třídy. Tyto substituenty způsobují deaktivaci benzenového jádra v důsledku silného záporného rezonančního (mezomerního) efektu, jež se projevuje snížením elektronové hustoty v oblasti jádra; to pak snadno interaguje s grafenovým povrchem nanotrubiček. Anilin a fenol neprojevovaly k adsorbentu téměř žádnou afinitu.

Úprava povrchu ultrazvukem nevedla k chemickým změnám povrchu nanotrubiček, pouze došlo k rozbití aglomerátů, a tím ke zvýšení velikosti měrného specifického povrchu. Organické látky tak mohly lépe interagovat, což se projevilo zvýšenou hodnotou maximální sorpční kapacity pro všechny testované látky, kromě chlorbenzenu. Anilin a fenol nebyly v tomto případě testovány, protože nedošlo k chemické změně povrchu, takže se dá předpokládat, že by nedošlo ke zvýšení počtu interakcí obou látek s testovaným adsorbentem.

Úprava povrchu oxidací chlornanem sodným vedla ke dvěma poznatkům: 1) možnost použití oxidovaného materiálu závisí na průběhu oxidace, 2) chemická úprava povrchu několikanásobně zvýšila maximální sorpční kapacitu pro všechny látky, vyjma kyseliny benzoové a nitrobenzenu. Prudká oxidace povrchu vedla k narušení struktury a vlastností povrchu do té míry, že adsorbent byl úplně dispergován ve vodném prostředí a nebylo možné provést separaci kapalné a pevné fáze po sorpčním ději. Z tohoto důvodu nelze takto připravený adsorbent efektivně využívat. Naopak, mírný průběh oxidace vedl k modifikaci povrchu, zřejmě ke vzniku funkčních skupin typu -C=O , -COOH , -OH , které zvýšily interakce všech sledovaných látek, včetně anilinu a fenolu. Pouze kyselina benzoová a nitrobenzen nevykázaly zvýšenou maximální sorpční kapacitu, zřejmě v důsledku zvýšení polaritu povrchu nanotrubiček.

Vznik funkčních skupin na povrchu nanotrubiček po chemické modifikaci nebyl v této práci potvrzen, protože při analýze metodou infračervené spektroskopie vykazoval uhlík tak silnou absorbanci, že nebylo možno přítomnost funkčních skupin prokázat. Jejich přítomnost lze prokázat např. tzv. metodou Boehmovy titrace, která existuje v různých modifikacích a bude aplikována v další, navazující studii pro potvrzení zjištěných výsledků.

8 Seznam použité literatury

- [1]. SAIFUDDIN, N, A. Z. RAZIAH and A. R. JUNIZAH. Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Journal of Chemistry* [online]. 2013, **2013**, 1–18. [cit. 13. 4. 2013]. doi 10.1155/2013/676815. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/chem/2013/676815/>.
- [2]. NANOCYL. Carbon nanotubes. [online]. [cit. 28. 10. 2012]. Dostupné z: <http://www.nanocyl.com/en/CNT-Expertise-Centre/Carbon-Nanotubes>
- [3]. YU, Min-Feng, Bradley FILES, Sivaram AREPALLI and Rodney RUOFF. Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties. *Physical Review Letters* [online]. 12. June 2000, **84**(24), 5552–5555. [cit. 14. 5. 2013]. doi 10.1103/PhysRevLett.84.5552. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10990992>.
- [4]. RÜMMELI, Mark Hermann, Alicja BACHMATIUK, Felix BÖRRNERT, Franziska SCHÄFFEL, Imad IBRAHIM, Krzysztof CENDROWSKI, Grazyna SIMHA-MARTYNKOVA, Daniela PLACHÁ, Ewa BOROWIAK-PALEN, Gianaurelio CUNIBERTI and Bernd BÜCHNER. Synthesis of carbon nanotubes with and without catalyst particles. *Nanoscale research letters* [online]. January 2011, **6**(1), 303. [cit. 5. 3. 2013]. doi 10.1186/1556-276X-6-303. Dostupné z: <http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/303>.
- [5]. LIU, Hao, Yong ZHANG, David ARATO, Ruying LI, Philippe MÉREL and Xueliang SUN. Aligned multi-walled carbon nanotubes on different substrates by floating catalyst chemical vapor deposition: Critical effects of buffer layer. *Surface and Coatings Technology* [online]. May 2008, **202**(17), 4114–4120. [cit. 9. 5. 2013]. doi 10.1016/j.surfcoat.2008.02.025. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897208001540>.
- [6]. HIRLEKAR, Rajashree, Manohar YAMAGAR, Harshal GARSE and Mohit VIJ. CARBON NANOTUBES AND ITS APPLICATIONS: A REVIEW. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research* [online]. 2009, **2**(4), 17–27. [cit. 8. 5. 2013]. ISSN: 0974-2441. Dostupné z: <http://ajpcr.com/Vol2Issue4/238.pdf>.
- [7]. BALASUBRAMANIAN, Kannan and Marko BURGHARD. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small* [online]. February 2005, **1**(2), 180–192. [cit. 8. 5. 2013]. doi 10.1002/sml.200400118. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17193428>.
- [8]. SZABÓ, Andrea, Caterina PERRI, Anita CSATÓ, Girolamo GIORDANO, Danilo VUONO and János B NAGY. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. *Materials* [online]. 7. May 2010, **3**(5), 3092–3140. [cit. 12. 4. 2013]. doi 10.3390/ma3053092. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/5/3092/>.
- [9]. GOLDBERG, S and MA TABATABAI. Equations and models describing adsorption processes in soils. In: *Chemical processes in soils* [online]. S.l.: Soil Science Society of America, 2005. s. 489–517. [cit. 14. 5. 2013]. ISBN 0-89118-843-6. Dostupné z: http://www.ars.usda.gov/SP2UserFiles/Place/53102000/pdf_pubs/P1721.pdf.

- [10]. FOO, K.Y. and B.H. HAMEED. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* [online]. 1. January 2010, **156**(1), 2–10. [cit. 10. 3. 2013]. doi 10.1016/j.cej.2009.09.013. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709006147>.
- [11]. YU, Fei, Jie MA and Yanqing WU. Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials* [online]. 15. September 2011, **192**(3), 1370–1379. [cit. 8. 5. 2013]. doi 10.1016/j.jhazmat.2011.06.048. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.048>.
- [12]. SU, Fengsheng, Chungsyng LU and Suhkai HU. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. January 2010, **353**(1), 83–91. [cit. 15. 3. 2013]. doi 10.1016/j.colsurfa.2009.10.025. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775709006360>.
- [13]. HAMDAOUI, Oualid and Emmanuel NAFFRECHOUX. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters. *Journal of hazardous materials* [online]. 17. August 2007, **147**(1-2), 401–411. [cit. 8. 5. 2013]. doi 10.1016/j.jhazmat.2007.01.023. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17289259>.
- [14]. REN, Xuemei, Changlun CHEN, Masaaki NAGATSU and Xiangke WANG. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. *Chemical Engineering Journal* [online]. June 2011, **170**(2-3), 395–410. [cit. 8. 5. 2013]. doi 10.1016/j.cej.2010.08.045. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894710007667>.
- [15]. SRIVASTAVA, Saksham. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by oxidized carbon nanotubes and nanocages : A review. *Advanced Materials Letters* [online]. 2013, **4**(1), 2–8. [cit. 9. 4. 2013]. doi 10.5185/amlett.2013.icnano.110. Dostupné z: <http://amlett.org/uploads/2047895157.pdf>.
- [16]. RAO, G, C LU and F SU. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology* [online]. 1. December 2007, **58**(1), 224–231. [cit. 14. 3. 2013]. doi 10.1016/j.seppur.2006.12.006. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.006>.
- [17]. CHEN, Wei, Lin DUAN and Dongqiang ZHU. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes. *Environmental science & technology* [online]. 2007, **41**(24), 8295–8300. [cit. 8. 5. 2013]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es071230h>.
- [18]. ZHANG, Shujuan, Ting SHAO, S BEKAROGLU and Tanju KARANFIL. Adsorption of synthetic organic chemicals by carbon nanotubes: effects of background solution chemistry. *Water research* [online]. March 2010, **44**(6), 2067–2074. [cit. 8. 5. 2013]. doi 10.1016/j.watres.2009.12.017. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20071001>.

- [19]. WOODS, LM, ȘC BĂDESCU and TL REINECKE. Adsorption of simple benzene derivatives on carbon nanotubes. *Physical Review B* [online]. April 2007, **75**(15), 1–9. [cit. 8. 5. 2013]. doi 10.1103/PhysRevB.75.155415. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.155415>.
- [20]. SALVADOR-MORALES, Carolina, Emmanuel FLAHAUT, Edith SIM, Jeremy SLOAN, Malcolm L H GREEN and Robert B SIM. Complement activation and protein adsorption by carbon nanotubes. *Molecular immunology* [online]. February 2006, **43**(3), 193–201. [cit. 4. 3. 2013]. doi 10.1016/j.molimm.2005.02.006. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0161589005000374>.
- [21]. AL-JOHANI, Hind and MA SALAM. Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 15. August 2011, **360**(2), 760–767. [cit. 8. 5. 2013]. doi 10.1016/j.jcis.2011.04.097. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21620412>.
- [22]. SHENG, G D, D D SHAO, X M REN, X Q WANG, J X LI, Y X CHEN and X K WANG. Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as-prepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials* [online]. 15. June 2010, **178**(1-3), 505–16. [cit. 3. 4. 2013]. doi 10.1016/j.jhazmat.2010.01.110. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18650001>.
- [23]. LI, Xiaona, Huimin ZHAO, Xie QUAN, Shuo CHEN, Yaobin ZHANG and Hongtao YU. Adsorption of ionizable organic contaminants on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents. *Journal of hazardous materials* [online]. 15. February 2011, **186**(1), 407–15. [cit. 8. 5. 2013]. doi 10.1016/j.jhazmat.2010.11.012. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21115219>.
- [24]. PAN, B O and Baoshan XING. Critical Review Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology* [online]. 15. December 2008, **42**(24), 9005–9013. [cit. 19. 4. 2013]. doi 10.1021/es801777n. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es801777n>.
- [25]. SHIH, Yang-hsin and Mei-syue LI. Adsorption of selected volatile organic vapors on multiwall carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials* [online]. 15. June 2008, **154**(1-3), 21–8. [cit. 24. 4. 2013]. doi 10.1016/j.jhazmat.2007.09.095. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17980962>.
- [26]. YANG, Kun, Wenhao WU, Qingfeng JING and Lizhong ZHU. Aqueous Adsorption of Aniline, Phenol, and their Substitutes by Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology* [online]. November 2008, **42**(21), 7931–7936. [cit. 14. 5. 2013]. doi 10.1021/es801463v. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19031883>.
- [27]. KUZMANY, H., A. KUKOVECZ, F. SIMON, M. HOLZWEBER, Ch. KRAMBERGER and T. PICHLER. Functionalization of carbon nanotubes. *Synthetic Metals* [online]. March 2004, **141**(1-2), 113–122. [cit. 8. 5. 2013]. doi 10.1016/j.synthmet.2003.08.018. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677903005319>.

- [28]. HOU, Peng-Xiang, Chang LIU and Hui-Ming CHENG. Purification of carbon nanotubes. *Carbon* [online]. December 2008, **46**(15), 2003–2025. [cit. 6. 3. 2013]. doi 10.1016/j.carbon.2008.09.009. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000862230800448X>.
- [29]. DATSYUK, V, M KALYVA and K PAPAGELIS. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* [online]. May 2008, **46**(6), 833–840. [cit. 8. 5. 2013]. doi 10.1016/j.carbon.2008.02.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622308000717>.
- [30]. LU, Chungsyng, Fengsheng SU and Suhkai HU. Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. *Applied Surface Science* [online]. August 2008, **254**(21), 7035–7041. [cit. 26. 4. 2013]. doi 10.1016/j.apsusc.2008.05.282. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433208011744>.
- [31]. WEI, Yan, Zhong-Gang LIU, Xin-Yao YU, Lun WANG, Jin-Huai LIU and Xing-Jiu HUANG. O₂-plasma oxidized multi-walled carbon nanotubes for Cd(II) and Pb(II) detection: Evidence of adsorption capacity for electrochemical sensing. *Electrochemistry Communications* [online]. December 2011, **13**(12), 1506–1509. [cit. 9. 5. 2013]. doi 10.1016/j.elecom.2011.10.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248111004188>.
- [32]. MA, Peng Cheng, Jang-Kyo KIM and Ben Zhong TANG. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. *Carbon* [online]. December 2006, **44**(15), 3232–3238. [cit. 28. 2. 2013]. doi 10.1016/j.carbon.2006.06.032. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622306003605>.
- [33]. YANG, De-Quan, Jean-Francois ROCHETTE and Edward SACHER. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by mild aqueous sonication. *The journal of physical chemistry. B* [online]. 28. April 2005, **109**(16), 7788–94. [cit. 15. 4. 2013]. doi 10.1021/jp045147h. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16851905>.
- [34]. HUANG, Weijie, Yi LIN, Shelby TAYLOR, Jay GAILLARD, Apparao M. RAO and Ya-Ping SUN. Sonication-assisted functionalization and solubilization of carbon nanotubes. *Nano Letters* [online]. March 2002, **2**(3), 231–234. [cit. 9. 5. 2013]. doi 10.1021/nl010083x. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl010083x>.
- [35]. DOLASH, Bridget D., Roya R. LAHIJI, Dmitry Y. ZEMLYANOV, Vladimir P. DRACHEV, Ronald REIFENBERGER and Donald E. BERGSTROM. Sonication mediated covalent cross-linking of DNA to single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics* [online]. February 2013, **413**, 11–19. [cit. 10. 5. 2013]. doi 10.1016/j.chemphys.2012.07.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301010412002728>.
- [36]. PENG, Xiaohui and Stanislaus S. WONG. Functional Covalent Chemistry of Carbon Nanotube Surfaces. *Advanced Materials* [online]. 9. February 2009, **21**(6), 625–642. [cit. 4. 3. 2013]. doi 10.1002/adma.200801464. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200801464>.

- [37]. WEPASNICK, Kevin A., Billy A. SMITH, Julie L. BITTER and D. HOWARD FAIRBROTHER. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. *Analytical and bioanalytical chemistry* [online]. February 2010, **396**(3), 1003–14. [cit. 11. 3. 2013]. doi 10.1007/s00216-009-3332-5. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20052581>.
- [38]. ABUILAIWI, Faraj A, Tahar LAOUI, Mamdouh AL-HARTHI and Muataz Ali ATIEH. Modification and Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNT) via Fischer Esterification. *The Arabian Journal for Science and Engineering* [online]. 2010, **35**(1C), 37–48. [cit. 9. 5. 2013]. Dostupné z: http://ajse.kfupm.edu.sa/articles/351c_p.04.pdf.
- [39]. VAIRAVAPANDIAN, Deepa, Pornnipa VICHCHULADA and Marcus D LAY. Preparation and modification of carbon nanotubes: review of recent advances and applications in catalysis and sensing. *Analytica chimica acta* [online]. 26. September 2008, **626**(2), 119–29. [cit. 3. 3. 2013]. doi 10.1016/j.aca.2008.07.052. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18790113>.
- [40]. NANOCYL. NC 7000 Thin Multiwall Carbon Nanotubes. [online]. [cit. 28. 10. 2012]. Dostupné z: <http://www.nanocyl.com/en/Products-Solutions/Products/Nanocyl-NC-7000-Thin-Multiwall-Carbon-Nanotubes>
- [41]. MAHANANDIA, P., P.N. VISHWAKARMA, K.K. NANDA, V. PRASAD, S.V. SUBRAMANYAM, S.K. DEV and P.V. SATYAM. Multiwall carbon nanotubes from pyrolysis of tetrahydrofuran. *Materials Research Bulletin* [online]. December 2006, **41**(12), 2311–2317. [cit. 10. 5. 2013]. doi 10.1016/j.materresbull.2006.04.023. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540806001590>.
- [42]. OVEJERO, G, J. L. SOTELO, M. D. ROMERO, A. RODRÍGUEZ, M. A. OCAÑA, G. RODRÍGUEZ and J. GARCÍA. Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. March 2006, **45**(7), 2206–2212. [cit. 6. 4. 2013]. doi 10.1021/ie051079p. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie051079p>.
- [43]. FRANK, Otakar, Marcel MOHR, Janina MAULTZSCH, Christian THOMSEN, Ibtisam RIAZ, Rashid JALIL, Kostya S NOVOSELOV, Georgia TSOUKLERI, John PARTHENIOS, Konstantinos PAPAGELIS, Ladislav KAVAN and Costas GALIOTIS. Raman 2D-band splitting in graphene: theory and experiment. *ACS nano* [online]. 22. March 2011, **5**(3), 2231–9. [cit. 12. 5. 2013]. doi 10.1021/nn103493g. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21319849>.
- [44]. IRURZUN, Veronica M., M. Pilar RUIZ and Daniel E. RESASCO. Raman intensity measurements of single-walled carbon nanotube suspensions as a quantitative technique to assess purity. *Carbon* [online]. August 2010, **48**(10), 2873–2881. [cit. 14. 3. 2013]. doi 10.1016/j.carbon.2010.04.019. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622310002708>.
- [45]. ABDULA, D., K.T. NGUYEN and M. SHIM. Raman Spectral Evolution in Individual Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes upon Covalent Sidewall Functionalization. *Journal of Physical Chemistry C* [online]. 6. December 2007, **111**(48), 17755–17760. [cit. 12. 5. 2013]. doi 10.1021/jp070560l. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp070560l>.

- [46]. HORIBA JOBIN YVON. *RAMAN DATA AND ANALYSIS: Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring* [online]. 2. S.l.: s.n., 2005 [cit. 12. 4. 2013]. ISBN 1732549257. Dostupné z: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf>
- [47]. RSC. ChemSpider. *The Free Chemical Database* [online databáze]. 2013 [cit. 11. 5. 2013]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/>

9 Seznam obrázků

| | |
|--|----|
| Obrázek 1: Jednostěnná uhlíkatá nanotrubička | 11 |
| Obrázek 2: Vícetěnná uhlíkatá nanotrubička | 12 |
| Obrázek 3: Dvoustěnná uhlíkatá nanotrubička | 13 |
| Obrázek 4: Výřez ideální grafenové struktury | 13 |
| Obrázek 5: Výřez ideální struktury SWCNT | 13 |
| Obrázek 6: Chiralita nanotrubiček dle orientace vektorů | 14 |
| Obrázek 7: Uhlíkatá nanotrubička s konfigurací „armchair“ ($m=10$, $n=10$) | 14 |
| Obrázek 8: Uhlíkatá nanotrubička s konfigurací „zigzag“ ($m=15$, $n=0$) | 14 |
| Obrázek 9: Uhlíkatá nanotrubička s chirální konfigurací ($m=12$, $n=6$) | 15 |
| Obrázek 10: Schéma syntézy uhlíkatých nanotrubiček využitím metody CVD, jež využívá klusterů katalytických částic umístěných na substrátu | 16 |
| Obrázek 11: Model Stone-Wall defektu | 22 |
| Obrázek 12: Výřez SWCNT se Stone-Wall defektem, narušující pravidelnou strukturu ... | 22 |
| Obrázek 13: Sorpční zóny agregátu SWCNTs. (1) Zóna vnitřního povrchu, (2) zóna intertubulární, (3) zóna přidružená, (4) zóna vnějšího povrchu | 23 |
| Obrázek 14: Obecný postup čištění uhlíkatých nanotrubiček | 26 |
| Obrázek 15: Snímek původního NC7000 při 13000x zvětšení | 36 |
| Obrázek 16: Snímek původního NC7000 při 60000x zvětšení | 36 |
| Obrázek 17: Snímek mírně oxidovaného NC7000 při 10000x zvětšení | 36 |
| Obrázek 18: Snímek mírně oxidovaného NC7000 při 50000x zvětšení | 36 |
| Obrázek 19: Snímek prudce oxidovaného NC7000 při 10000x zvětšení | 37 |
| Obrázek 20: Snímek prudce oxidovaného NC7000 při 50000x zvětšení | 37 |
| Obrázek 21: XRD difraktogram původního NC7000 a jeho oxidovaných modifikací | 38 |
| Obrázek 22: BET izoterma původního NC7000 | 39 |
| Obrázek 23: BET izoterma prudce oxidovaného NC7000 | 39 |
| Obrázek 24: BET izoterma mírně oxidovaného NC7000 | 39 |
| Obrázek 25: Srovnání ramanových spekter původního a mírně oxidovaného NC7000 | 41 |
| Obrázek 26: Srovnání spekter původního a prudce oxidovaného NC7000 | 41 |
| Obrázek 27: Modely sorpčních izoterem naftalenu (původní NC7000) | 43 |
| Obrázek 28: Modely sorpčních izoterem naftalenu pro různé sorbenty (NC7000 původní, NC7000 po ultrazvuku, NC7000 po oxidaci) | 44 |
| Obrázek 29: Modely sorpčních izoterem toluenu pro různé sorbenty (NC7000 původní, NC7000 po ultrazvuku, NC7000 po oxidaci) | 45 |

| | |
|---|----|
| Obrázek 30: Modely sorpčních izoterem chlorbenzenu pro různé sorbenty (NC7000 původní, NC7000 po ultrazvuku, NC7000 po oxidaci) | 45 |
| Obrázek 31: Modely sorpčních izoterem nitrobenzenu pro různé sorbenty (NC7000 původní, NC7000 po ultrazvuku, NC7000 po oxidaci) | 46 |
| Obrázek 32: Modely sorpčních izoterem benzoové kyseliny pro různé sorbenty (NC7000 původní, NC7000 po ultrazvuku, NC7000 po oxidaci) | 47 |
| Obrázek 33: Model sorpční izotermy anilinu pro sorbent NC7000 po oxidaci..... | 47 |
| Obrázek 34: Model sorpční izotermy fenolu pro sorbent NC7000 po oxidaci..... | 48 |
| Obrázek 35: Modely sorpčních izoterem sledovaných látek mimo anilin a fenol pro sorbent NC7000 původní..... | 49 |
| Obrázek 36: Modely sorpčních izoterem sledovaných látek mimo anilin a fenol pro sorbent NC7000 upravený ultrazvukem..... | 50 |
| Obrázek 37: Modely sorpčních izoterem všech sledovaných látek pro sorbent NC7000 oxidovaný | 50 |

10 Seznam tabulek

| | |
|--|----|
| Tabulka 1: Koncentrace zásobních standardních roztoků | 30 |
| Tabulka 2: Měřené vlnové délky pro jednotlivé látky | 33 |
| Tabulka 3: Výrobní specifikace uvedené výrobcem..... | 35 |
| Tabulka 4: Výsledky analýzy měrného specifického povrchu vzorků | 40 |
| Tabulka 5: Výsledky měření jednotlivých vzorků s identifikací pásů a vypočteným poměrem I_D/I_G | 40 |
| Tabulka 6: Vyhodnocení přesnosti modelů | 43 |
| Tabulka 7: Hodnoty maximálních sorpčních kapacit a hodnot spolehlivosti R^2 pro sorpci naftalenu na všechny použité sorbenty | 44 |
| Tabulka 8: Hodnoty maximálních sorpčních kapacit a hodnot spolehlivosti R^2 pro sorpci toluenu na všechny použité sorbenty | 45 |
| Tabulka 9: Hodnoty maximálních sorpčních kapacit a hodnot spolehlivosti R^2 pro sorpci chlorbenzenu na všechny použité sorbenty | 46 |
| Tabulka 10: Hodnoty maximálních sorpčních kapacit a hodnot spolehlivosti R^2 pro sorpci nitrobenzenu na všechny použité sorbenty | 46 |
| Tabulka 11: Hodnoty maximálních sorpčních kapacit a hodnot spolehlivosti R^2 pro sorpci benzoové kyseliny na všechny použité sorbenty | 47 |
| Tabulka 12: Hodnoty maximálních sorpčních kapacit a hodnot spolehlivosti R^2 pro sorpci anilinu na všechny použité sorbenty | 48 |
| Tabulka 13: Hodnoty maximální sorpční kapacity a hodnoty spolehlivosti R^2 pro sorpci fenolu na všechny použité sorbenty..... | 49 |
| Tabulka 14: Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti a maximální sorpční kapacity pro sledovanou látku a použité adsorbenty..... | 51 |